

ENGLISH TRANSLATION OF JP-A No. 63-264692

CLAIM 1

An electric field light emitting device comprising: an anode, a positive hole injecting-transporting organic layer, a light emitting layer, and a cathode, in that order, wherein the light emitting layer is a layer having a layer thickness smaller than 1 μm , and comprising an organic host material which can maintain injection of both of holes and electrons and a fluorescent compound which can emit light in response to the re-combination of an electron and a hole.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-264692

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月1日

C 09 K 11/00
H 05 B 33/14F-7215-4H
8112-3K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全34頁)

⑭ 発明の名称 改良薄膜発光帯をもつ電場発光デバイス

⑮ 特 願 昭63-49450

⑯ 出 願 昭63(1988)3月2日

優先権主張 ⑰ 1987年3月2日 ⑱ 米国(US) ⑲ 20480

⑳ 1987年10月14日 ㉑ 米国(US) ㉒ 108342

⑳ 発 明 者 テン・ワン・タン アメリカ合衆国ニューヨーク州14625, ロチェスター市バーク・レーン 176

㉑ 発 明 者 テン・シン・チエン アメリカ合衆国ニューヨーク州14450, フェアポート, ウインドソング・トレイル 5

㉒ 発 明 者 ラマニユイ・ゴスワミ アメリカ合衆国ニューヨーク州14615, ロチェスター市フラー・シティ・パーク 241

㉓ 出 願 人 イーストマン・コダック・カンパニー アメリカ合衆国ニューヨーク州14650, ロチェスター市ステート・ストリート 343

㉔ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名

明細書の修正(内容に変更なし)

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

改良薄膜発光帯をもつ電場発光デバイス

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

1. 順次に、アノード、有機質ホール注入・輸送帯、発光帯、およびカソードから成る電場発光デバイスであつて、

上記発光帯が、ホールおよび電子の両方の注入を保持することができる有機質ホスト物質と、ホール・電子再結合に匹敵して光を放射することができる発光物質と、から成る厚さが1 μ mより小さい薄膜によつて形成されることを特徴とする、電場発光デバイス。

3. [発 明 の 詳 細 な 説 明]

(a) 本発明が利用される工業分野

本発明は有機質発光デバイスに関するものである。さらに特定のには、本発明はアノード電極とカソード電極との間に置いた有機層から電圧を電極間に適用するときに光を放射するデバイスに関するものである。

(b) 有機質電場発光デバイスは約20年にわたつて知られているが、それらの性能の限界は多くの望ましい応用に対する障壁を呈示してきた。以下は当業の従来の状態を解説するものである。米国特許3,172,862; 3,173,050; 3,382,394; 3,530,325; 3,559,445; 3,621,321; 3,772,556; 3,952,999; 3,710,160; 4,356,429; および4,539,507; カペラの「ドープされたアンスラセンにおける緑光領域の電場発光」、Japan Journal of Applied Physics, 10巻、527-528ページ、1971年; およびドレスナーの「アンスラセンにおける二重注入電場発光」、RCA Review, 30巻、322-334ページ。

薄い(<1 μ m)発光帯で以て有機質LEDデバイスを製作する技法の発見はよりひろがつた用途についての潜在能力を示した。光出力は電流と直接に比例し、電流は電極間の電場勾配(ボルト/cm)の関数である。より厚い有機層を用いるときには、

許容できる光出力水準、例えば周辺の室光の中で容易に検出されるのに十分な発光と調和する電場勾配を達成するために、より高い電圧を用いねばならない。薄い発光帯をもつ有機質ELデバイスの場合、許容できる発光は集積回路によつて便利に提供される電圧水準において達成できる。

薄膜有機質ELデバイスは見込みを提供してきたが、それらをよりひろく使用するには顕著な障害を残している。一つの重要な関心事は、薄い発光帯を形成するための利用可能な有機物質は発光波長の選択に制限を与えるものであるということである。例えば、全多色ディスプレイ (full multicolor display) の形成は個別有機質ELデバイスの少くとも一つの三つ組を必要とすることは容易に理解されることであり、一つのデバイスはスペクトルの青、緑、および赤の各々について異なる発光を示すものである。その上、青または緑のような発光の原色相 (primary hue) が利用可能である場合、発光色相 (hue of emission) をより精密に選択したいという欲望

が生ずる。

薄膜有機質ELデバイスによる発光色相の問題のほかに、デバイスの安定性が関心事として残っている。実際の応用の大部分は電圧入力あるいは光出力の変動が長時間にわたつて限られていることを必要とする。上述の米国特許 4,539,507 によつて用いられる芳香族三級アミン層は有機質ELデバイスにおけるきわめて魅力的な初期光出力をもたらしたが、これらの層を含む薄膜有機質ELデバイスの限られた安定性が広範囲の用途に対する障害として残っている。デバイスの劣化は一定電圧を適用するときに得られる電流密度が次第に低くなることをもたらす。低電流密度は低水準の光出力をもたらすことになる。定電圧適用の場合、実際のELデバイスの使用は、光放射水準が許容水準以下に落ちるときに終わる。光放射水準を一定に保つために適用電圧を次第に上げる場合には、ELデバイスにかゝる電場は相対して上昇する。実際には、ELデバイス駆動回路機構によつて便利には供給され得ない電圧が必要とさ

れ、あるいは電極を隔てる層の絶縁破壊強度をこえる電場勾配 (ボルト/cm) をつくり出す電圧水準が必要とされ、そのELデバイスの悲劇的破壊をもたらす。

(c) 発明の目的

本発明の目的は、より低い適用電圧においてかつ可能な波長のより広い範囲において光出力をつくり出すことができ、そして高い安定性水準を示すことができる電場発光デバイスを提供することであり、アノード、有機質ホール注入帯、発光帯、およびカソードから順次になるものである。

(d) 発明の構成

このELデバイスは、ホールおよび電子の注入を持続し得る有機質ホスト物質とホール・電子再結合に反応して光を放射することができる発光物質とから成る厚さが1μmより薄い薄膜によつて電場発光帯が形成されるということを特徴としている。

本発明による電場発光またはELデバイス100は図1において模式的に描かれている。アノード

102はカソード104から有機質発光媒体106によつて隔てられている。アノードとカソードは外部電力源108へ導体110と112によつてそれぞれ接続されている。電力源は連続の直流または交流の電圧源であることができ、あるいは間接つ流の電圧源であることができる。いかなる所望の切替回路機構も含めて便利な慣用的電力源はどれも用いることができ、カソードに関してアノードに正方向バイアスをかけることができる。アノードまたはカソードのどちらかを接地しておくことができる。

ELデバイスはアノードがカソードより高電位にあるときに順方向バイアスをかけたダイオードとして見る事ができる。これらの条件のもとでは、アノードは、114において模式的に示される、ホール(正電荷キャリア)を発光媒体中へ注入し、一方、カソードは、116で模式的に示される電子を発光媒体中へ注入する。アノードに接する発光媒体の部分はホール輸送帯をこのようにして形成し、一方、カソードと接する発光媒体の

部分は電子輸送帯を形成する。注入されるホールと電子は各々、反対電荷電極の方へ移行する。これは有機発光光媒体内のホール・電子再結合をもたらす。移行電子がその伝導電位から価電子帯へホールを消たす際に落ちるときにエネルギーが光として放出される。従つて、有機発光光媒体は電極間で可動性電荷キャリアを各電極から受取る発光帯を形成する。代替構造の選択に応じて、放出光は電極を分離している1個または1個より多くの層118を通し、アノードを通し、カソードを通し、あるいは前記の組合せのいずれかを通して放射されることができる。

電極の逆バイアスは可動電荷移行の方向を逆転し、電荷注入を中断し、光放射を終らせる。有機質ELデバイスを操作する最も普通の様式は單方向バイアス直流電圧源を用い、そして、光放射を調節するのに外部電流の中断または変調に頼ることである。

本発明の有機質ELデバイスにおいては、 $1 \mu\text{m}$ ($10,000$ オングストローム) より小さい

透過性金属電極を形成する際の実際の約合いは代表的には導電性被覆が約50から250オングストロームの厚さの範囲にあるということである。電極が光を透過するよう意図されない場合には、製作において便利と思われる、より大きい厚さをどれでもまた使用できる。

図2に示す有機質ELデバイス200は本発明の一つの好ましい実施態様を描くものである。有機質ELデバイスの歴史的発展のゆえに、透明アノードを用いることが慣習的である。これは、導電性の比較的高い仕事関数の金属または金属酸化物の透明層を沈着させてアノード203を形成させた透明の絶縁性支持体201を提供することによつて達成された。アノードと直ぐ接する有機発光光媒体の部分はホール輸送帯として働くので、有機発光光媒体はホール輸送効率について選ばれた有機物質の層205をアノードの上で沈着させることによつて形成されるのが好ましい。示されているデバイス200の配列において、上部表面に接する有機発光媒体の部分は電子輸送帯を構成し、

有機発光光媒体の合計の厚みを制限することによつて電極間に比較的低い電圧を用いながら効率的な光放射と両立し得る電流密度を保つことができる。1 μm 以下の厚みにおいては、20ボルトの適用電圧は 2×10^5 ボルト/cm より大きい電場電位をもたらし、これは効率的な光放射と両立し得る。以下でより特定の記述されるとおり、有機発光光媒体の好ましい厚さは0.1から0.5 μm ($1,000$ から $5,000$ オングストローム) の範囲にあつて適用電圧をさらに下げそして/あるいは電場電位を増すことを可能とし、デバイス組立ての可能性の中に十分にあるものである。

有機発光光媒体はきわめて薄いので、二つの電極のうちの一つを通して光を放射することが通常好ましい。これは、有機発光光媒体上にあるいは別の半透明または透明の支持体上のいずれかにおいて、電極を半透明または透明の被覆として形成させることによつて達成される。この被覆の厚さは光透過（または吸光度）と電気伝導（または抵抗）とを釣合わせることによつて決定される。光

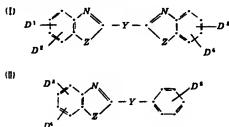
電子輸送効率について選ばれた有機物質の層207で形成される。以下で述べるとおり、層205と207を形成する物質の好ましい選択を行なう場合、後者はまた発光が中でおこる帯域を形成する。カソード209は有機発光光媒体の上層の上で沈着させることによつて形成されるのが便利である。

図3に示す有機質ELデバイス300は本発明のもう一つの好ましい実施態様を描くものである。有機質ELデバイスの発展の歴史的パターンと対照的に、デバイス300からの光放射は光透過性（例えば、透明または実質上透明の）カソード309を通してである。デバイス300のアノードはデバイス200と同等に形成させることができ、それによつてアノードおよびカソードの両方を通して光放射を可能にするが、示されている好ましい形においては、デバイス300は、比較的高い仕事関数の金属質基板のような、アノード301を形成する不透明の電荷伝導性要素を使用している。ホールおよび電子の輸送層305および307はデバイス200の相当層205および

207と同等であり、これ以上の説明は必要ではない。デバイス200と300の間の顕著なちがいは、後者は有機質ELEDデバイスにおいて慣行的に含まれる不透明カソードの代りに薄い光透過性(例えば、透明または実質上透明の)カソードを用いていることである。

ELEDデバイス200と300を一掃にしながらみると、本発明が正または負の分極性(polarizing)の不透明基板のいずれかの上でデバイスとつづける選択の自由を提供することが明らかである。ELEDデバイス200および300の有機質発光媒体は上記において単一の有機質ホール注入・輸送層と単一の電子注入・輸送層とから成るものとして記述されているが、以下でさらに特定の記述するとおり、これらの層の各々を多層にしようとする努力はデバイス性能をさらに増強することになり得る。多量の電子注入・輸送層が存在するときには、ホールを受取る層はホール・電子再結合がおこる層であり、従つてデバイスの発光帯を形成する。

光増白剤、特に上記引用の、フアン・スライタらの米国特許4,539,507によつて開示されるものである。有用である光増白剤は構造式(I)および(II)を満たすものを含む。



式中、 D^1 、 D^2 、 D^3 、および D^4 は独立に水素；炭素原子数が1個から10個の飽和脂肪族、例えば、プロピル、i-ブチル、ヘプチル、など；炭素原子数が6個から10個の炭素原子数のアリール、例えば、フェニルおよびナフチル；あるいはクロロ、フルオロ、などのようなハロゲン；であるか、あるいは、 D^1 と D^2 、あるいは D^3 と D^4 、は一掃にるときに、メチル、エチル、プロピルなどのような1個から10個の炭素原子の少くとも一つ

本発明の実施においては、発光帯はどの場合においてもホールおよび電子の注入を保持し得る有機質ホスト物質と、ホール・電子再結合に匹敵して光を放射し得る発光物質と、から成る薄膜(ここでは厚さが1μmより小さいことを意味するように用いられる)によつて形成される。発光帯は、その有機質光媒体全体が1μmより小さく、好ましくは1000オングストロームより小さい厚さであることができるよう、50から5000オングストロームの範囲、最適には100から1000オングストロームの範囲の厚さで維持されることが好ましい。

ホスト物質は有機質ELEDデバイスの薄膜発光帯の活性成分として従来用いられる物質のどれからでも便利に形成させることができる。薄膜の形成に使用するのに適するホスト物質の中にはジアリールブタジエンおよびスチルベンであり、それらは上記引用の、タンダの米国特許4,356,429によつて開示されているようなものである。

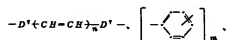
使用できるさらに他の薄膜形成ホスト物質は窒

素の飽和脂肪族を任意的に担持する飽和芳香族環を完成させるのに必要である原子から成る

D^1 はメチル、エチル、n-エチルなどのような1個から20個の炭素原子の飽和脂肪族；6個から10個の炭素原子のアリール、例えば、フェニルおよびナフチル；カルボキシル；水素；シアノ；あるいは、ハロゲン例えばクロロ、フロオロなど；であり、ただし、式(I)において D^1 、 D^2 および D^3 の少くとも二つが3個から10個の炭素原子の飽和脂肪族、例えば、プロピル、ブチル、ヘプチルなどであり、

E は-O-、-N(D^4)-、あるいは-S-であり、

Y は



$-CH=CH- \text{ or } (CH=CH)_m D^4(CH=CH)_n$ 、あるいは

は であり、これらの式において、

■は0から4の整数であり、

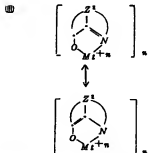
■は5個から10個の炭素原子のアリーレン、例えばフェニルおよびナフテンであり、

D²は水素；■から10個の炭素原子の脂肪族飽和置換基、例えばアルキル置換基；5個から10個の炭素原子のアリール、例えばフェニルまたはナフテン；あるいは、クロロまたはフルオロのようなハロ置換基；であり、

D³はフェニルまたはナフテンのような5個から10個の炭素原子のアリーレンであり、

Z¹とZ²は独立にMまたはCHである。

ここで用いるとき、「脂肪族」とは置換脂肪族並びに非置換脂肪族を含む。置換脂肪族の場合の置換基は1個から5個の炭素原子のアルキル、例えばメチル、エチル、プロピルなど；5個から10個の炭素原子のアリール、例えば、フェニルおよびナフテン；クロロ、フルオロなどのようなハロゲン；ニトロ；および、1個から5個の炭素原子をものアルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシなど；を含む。



前記から、金属が1個、2個、または3個の金属であることは明らかである。金属は例えば、リチウム、ナトリウムまたはカリウムのようなアルカリ金属；マグネシウムまたはカルシウムのようなアルカリ土類金属；あるいは銅またはアルミニウムのような土類金属であることができる。一般的には、有用キレート用金属であることが知られているすべての1個、2個または3個の金属を用いることができる。

Z¹は少なくとも2個の融合芳香族環を含む複素環を完成し、その中の一つにおいてアゾール環またはアジン環がある。脂肪族環および芳香族環の

有用であることが期待されるさらに他の受増白剤は *Chemistry of Synthetic Dyes*, 1971, 618-637 ページおよび 640 ページにおいて列挙されている。容易に薄膜を形成することができないものを1個または両端へ脂肪族成分を結合させることによって薄膜形成性になすことができる。

本発明の有機質とデバイスの発光帯を形成するための特に好ましいホスト物質は金属キレート化オキシノイド化合物であり、オキシノ（これはまた普通には8-キノリノールあるいは8-ヒドロキシキノリンとよぶ）のキレートを含む。そのような化合物は両方の高水単性能を示し、薄膜の形で容易に製作される。期待されるオキシノイド化合物の代表例は構造式(II)を備えるものであり、式中、M₁は金属を表わし、

■は1から3の整数であり、

Z¹は各の存在個所で独立に、少なくとも2個の融合芳香族環をもつ環を完了する原子を要する。

両方を含む追加の環を、必要ならば、この二つの必要環と一緒に融合させることができる。機能上の改善もなく分子の嵩が付加されることを避けるために、環原子の数は18個またはそれ以下に保たれるのが好ましい。

薄膜を形成させるために使用可能である有用ホスト物質の例としては次のものがある：

- | | |
|------|------------------------------------------|
| HM-1 | アルミニウムトリオキシノ
〔別名、トリス(8-キノリノール)アルミニウム〕 |
| HM-2 | マグネシウムビスオキシノ
〔別名、ビス(8-キノリノール)マグネシウム〕 |
| HM-3 | ビス〔ベンゾ〔f〕-8-キノリノール〕亜鉛 |
| HM-4 | ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキサライド |
| HM-5 | インジウムトリオキシノ
〔別名、トリス(8-キノリノール)インジウム〕 |

HM-6	アルミニウムトリス(5-メタル オキシゲン) 〔別名、トリス(5-メタル-8- キノリノール)アルミニウム〕
HM-7	リチウムオキシゲン 〔別名、8-キノリノールリチウ ム〕
HM-8	ガリウムトリオキシゲン 〔別名、トリス(5-クロロ-8- キノリノール)ガリウム〕
HM-9	カルシウムビス(5-クロロオキ シゲン) 〔別名、ビス(5-クロロ-8- キノリノール)カルシウム〕
HM-10	ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロ キシ-5-キノリノール)メタン〕
HM-11	ジリチウムエビンドリジオン
HM-12	1, 4-ジフェニルブタジエン
HM-13	1, 1, 4, 4-テトラフェニル ブタジエン

HM-14	4, 4'-ビス(5, 7-ジ(1- ペンチル)-2-ペンゾオキサゾリ ル)-スチルベン
HM-15	2, 5-ビス(5, 7-ジ(1- ペンチル)-2-ペンゾオキサゾリ ル)-チオフェン
HM-16	2, 2'-(1, 4-フエニレンジ ビニレン)ビスベンゾチアゾール
HM-17	4, 4'-(2, 2'-ビスチアゾリ ル)ビフェニル
HM-18	2, 5-ビス(5'-(α , α -ジ メチルベンジル)-2-ペンゾオ キサゾリル)チオフェン
HM-19	2, 5-ビス(5, 7-ジ(1- ペンチル)-2-ペンゾオキサゾ リル)-3, 4-ジフェニルチオ フェン
HM-20	トランス-スチルベン

上記列挙のホスト物質はすべてホールおよび電
子の注入に際して光を放射することが知られて
いる。ホスト物質と一種にホール・電子再結合に

応答して光を放射し得る発光物質の少量を混合す
ることにより、その発光帯から放射される光の色
相を変性することができる。理論上は、ホール・
電子再結合に対して正確に同じ親和度をもつホス
ト物質および発光物質を混合用に見出し得るとす
れば、各物質は発光帯中のホールおよび電子の注
入時に光を放射するはずである。放射光の感知で
きる色相は両放射の肉眼的検算である。

ホスト物質と発光物質とのその種の割合を取り
らせることはきわめて制約があるので、光放射に
対して好都合な姿を与えるよう発光物質を選択す
ることが好ましい。光放射についての好ましい姿
を与える極小の割合の発光物質が存在するとき
には、ホスト物質について代表的であるピーク強
度成長の発光は、発光物質に帰せられる新しいピ
ーク強度成長の発光に好都合であるように全く除
くことができる。この効果を選択するのに十分な
発光物質の最小割合はホスト物質および発光物質
の特定の選択によつて変動するが、いかなる場合
でも、ホスト物質のモル数を基準にして約10モ

ル以上その発光物質を用いる必要はなく、発光物
質の1モル以上を用いることはほとんど必要で
ない。一方、発光物質が存在しない場合に光を放
射することができるホスト物質のどれについても、
存在する発光物質をきわめて少量、代表的にはホ
スト物質を基準に約 10^{-1} モル以下へ制限する
ことは、ホスト物質の特定の成長における発光の
保持を可能にすることになる。このように、光放
射にまつて好ましい姿を与えることができる発光
物質の割合を選ぶことによつて、発光成長の完全
なずれあるいは部分的なずれを表現させることが
できる。このことは本発明のELデバイスのスペ
クトル発光が選択されかつ使用する応用に適する
よう割合合わせることが可能になる。

光放射に好都合な姿を与えることができる発光
物質の選択は発光物質の性質をホスト物質の性質
と関係づけることを意味する。ホスト物質は注入
されるホールと電子のための担体として見るこ
とができ、発光物質は光放射のための分子部位を
提供する。ホスト物質中に存在するとき光放射

の色相を変性することができる発光物質を選択するための一つの重要な関係は、その二つの物質の還元電位の比較である。光放射の波長をずらすことが示されている発光物質はホスト物質よりも小さい負の還元電位を示した。還元電位は、エレクトロン・ボルトで測定されるが、文献中でそれらの測定法の各種とともに広く報告されている。置まれるのは、絶対値ではなく還元電位の比較であるので、還元電位測定用の許容される技法はどれでも、発光物質とホスト物質の還元電位の両方が同じように測定されるかぎり、使用できることが明らかである。好ましい酸化還元電位測定技法は R.J. コックスの *Photographic Sensitivity* (アカデミク・プレス、1973年、15章) によつて報告されている。

ホスト物質中に存在するとき光放射の色相を変えることができる発光物質を選ぶための第二の重要な関係は、この二つの物質のバンドギャップ電位の比較である。分子のバンドギャップ電位はその基底状態とはじめの一重項状態とを分離する

エレクトロンボルト (eV) としての電位差として取られる。バンドギャップ電位とそれらの測定法は文献中に広く報告されている。ここで報告されるバンドギャップ電位は、吸収ピークに対して長波長側へ偏移しており吸収ピークの大きさの $\frac{1}{10}$ の大きさのものである吸収波長においてエレクトロン・ボルト (eV) で測定したものである。置まれるのはそれらの絶対値でなくバンドギャップ電位の比較であるので、発光物質とホスト物質のバンドギャップがともに同様に測定されるかぎり、許容されているいかなるバンドギャップ測定技法でも使用できる。一つの例証的測定技法は F. ダーマンおよび L. フリオンズによる *Organic Semiconductor* (ワイリー、1967年、5章) によつて開示されている。

発光物質が存在しない状態で自ら光を放射することができるホスト物質が選ばれる場合には、ホスト物質単独の特徴的な発光の波長における光放射の抑制、と発光物質について特徴的である波長における発光の増進は、ホスト物質と発光物質と

のスペクトルの結合が得られるときにおこることが観察された。スペクトルの結合とはホスト物質単独について特徴的である発光の波長とホスト物質の非存在下における発光物質の光吸収の波長との間に重なりが存在することを意味する。最悪のスペクトルの結合は、ホスト物質単独の最大発光が発光物質単独の最大吸収と $\pm 25 \text{ nm}$ 以内で合致するときにおこる。実際において、利点のあるスペクトルの結合は、ピークの幅とそれらの短波長側および長波長側の傾斜とに応じて、ピーク発光波長と吸収波長とが 100 nm までまたはそれをこえる程度までだけ異なる場合におこり得る。ホスト物質および発光物質の間で最適以下のスペクトルの結合が期待される場合には、発光物質の短波長側偏移よりも長波長側偏移の方がより効果的結果をもたらす。

前記の論議は、ホールおよび電子の注入に依存して自ら光を放射することが知られているホスト物質に普及することによつてなされてきたが、事実、ホスト物質自体による光放射は、発光物質に

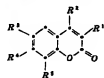
よる光放射が上記記述の各種の関係のどれか一つまたは組合せに好都合である場合に、完全にやむことができる。光放射の役割を発光物質へ転送することはホスト物質の選択のさらに広い範囲を可能にすることが理解される。例えば、光を放射するよう選ばれる物質についての一つの基本的要請事項は、それが放射する波長の光について低い吸収係数を示して内部的吸収を避けねばならないということである。本発明はホールおよび電子の注入を持続することができるがしかし自らは効果的に光を放射することができないホスト物質の使用を可能とする。

有用である発光物質はホスト物質と混合することができるかきつ本発明の EL デバイスの発光帯を形成する上述の厚み範囲を満たす薄膜として製作され得る物質である。結晶性ホスト物質は薄膜形成に適合しないが、ホスト物質中に存在する発光物質の限定された量は単独では薄膜形成をなし得ない発光物質の使用を可能にする。好ましい発光物質はホスト物質と一緒に共通相を形成する物質で

ある。蛍光染料は好ましい種類の蛍光物質を構成するが、それは、染料がホスト物質中での分子水準分布に合致するからである。ホスト物質中で蛍光染料を分散させるための便利な技法はどれでも行ない得るけれども、好ましい蛍光染料はホスト物質と一緒に蒸着させることができる染料である。前記で記述のその他の規準が満たされると仮定すると、蛍光レーザー染料が本発明の有機質染料デバイスで使用するための特に有用な蛍光物質であることが認識されている。

蛍光染料の一つの好ましい種類の蛍光マリン染料である。特に好ましい蛍光マリン染料の中には式IIを満たすものがあり、

(N)



式中、

R^1 は水素、カルボキシ、アルカノイル、アルコキシカルボニル、シアノ、アリール、および複

が隣接置換基と一緒に縮合環を完成するとき、その環は好ましくは五員環または六員環である。例えば、 R^1 は窒素原子が1個の隣接置換基 (R^2 または R^3) と単一環を形成するときにはピラン環の形をとり、窒素原子が隣接置換基 R^2 および R^3 と一緒に環を形成するときにはピロリジン環 (マリンの縮合ベンゾ環を含む) の形をとることができる。

以下はレーザー染料として有用であることが知られる例証的蛍光マリン染料である。

- FD-1 7-ジメチルアミノ-4-メチルマリン
- FD-2 4,6-ジメチル-7-エチルアミノマリン
- FD-3 4-メチルケムベリフェロン
- FD-4 3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジメチルアミノマリン
- FD-5 3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N,N-ジメチルアミノマリン

紫環芳香族の基から成る群から選ばれ、

R^2 は水素、アルキル、ハロアルキル、カルボキシ、アルカノイル、およびアルコキシカルボニルから成る群から選ばれ、

R^3 は水素とアルキルから成る群から選ばれ、

R^4 はアミノ基であり、

そして、 R^1 は水素であり、

あるいは、 R^1 と R^2 とは一緒になつて縮合炭素環を形成し、そして/または

R^1 を形成するアミノ基は R^2 および R^3 の少くとも一つと一緒に縮合環を完成する。

各々の場合におけるアルキル成分は1個から5個、好ましくは1個から3個の炭素を含む。アリール成分は好ましくはフェニル基である。縮合炭素環状環は好ましくは五員環、六員環または七員環である。複素環芳香族基は炭素原子と、酸素、窒素および窒素から成る群から選ばれる1個または2個の複素原子と、を含む五員環または六員環の複素環を含む。アミノ基は一級、二級、または三級のアミノ基であることができる。アミノ窒素

FD-6 7-アミノ-3-フェニルマリン

FD-7 3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N,N-エチルアミノマリン

FD-8 7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルマリン

FD-9 2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-メチルキノラジノ[9,9a,1-gk]マリン

FD-10 シクロペンタ[e]ジュロリジノ[9,10-3]-11H-ピラン11-オン

FD-11 7-アミノ-4-メチルマリン

FD-12 7-ジメチルアミノシクロペンタ[e]マリン

FD-13 7-アミノ-4-トリフルオロメチルマリン

FD-14 7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルマリン

FD-15 1,2,4,5,3H,6H,10

	H-テトラヒドロ-8-トリフルオロ-メチル[1]ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gk〕-キノリジノ-10-オン	FD-22	9-($\frac{1}{2}$ -フタキシカルボニル)-1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gk〕-キノリジノ-10-オン
FD-16	4-メチル-7-(スルホメチルアミノ)タマリン・ナトリウム塩	FD-23	4-メチルピペリジノ〔3, 2-g〕タマリン
FD-17	7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルタマリン	FD-24	4-トリフルオロメチルピペリジノ〔3, 2-g〕タマリン
FD-18	7-ジメチルアミノ-4-メチルタマリン	FD-25	9-カルボキシ-1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gk〕-キノリジノ-10-オン
FD-19	1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-カルベトキシ[1]ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gk〕-キノリジノ-10-オン	FD-26	N-エチル-4-トリフルオロメチルピペリジノ〔3, 2-g〕タマリン
FD-20	9-アセチル-1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gk〕-キノリジノ-10-オン		
FD-21	9-シアノ-1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gk〕-キノリジノ-10-オン		

てあり、

(V)



式中、Xは酸素または硫黄を表わし、

R¹は2-(4-アミノステリル)基を表わし、

R²は第二のR¹基、アルキル基、あるいはアリール基を表わす。

Xは最も便利に酸素または硫黄を表わすけれども、より高い原子番号のカルコゲンは長炭素移行型ではあるが類似の応答を与えるはずであることが認められる。アミノ基は一級、二級、または三級のアミノ基であることができる。一つの特に好ましい形においては、アミノ基はステリルフェニル環と一緒に少なくとも一つの追加の結合環を形成することができる。例えば、ステリルフェニル環とアミノ基は一緒になつてジュロリジン環を形成することができ、あるいはアミノ基はステリルフェニル環と一緒に融合した五員環または六員環

蛍光染料のもう一つの好ましい種類は蛍光性の4-ジシアノメチレン-4H-ピランおよび4-ジシアノメチレン-4H-チオピランであり、以後は蛍光性ジシアノメチレンピラン染料および蛍光性ジシアノメチレンチオピラン染料とよぶ。この種類の好ましい蛍光染料は式(V)を満たすもの

を形成することができる。R¹を形成するアルキル基は代表的には1個から6個、好ましくは1個から3個の炭素原子を含む。R²を形成するアリール基は好ましくはフェニルである。R¹とR²の両者が2-(4-アミノステリル)基を形成するときには、それらの基は同じであることができ、あるいはちがつていることができるが、しかし対称性化合物がより便利に合成される。

以下は例証的な蛍光性ジシアノメチレンピラン染料と蛍光性ジシアノメチレンチオピラン染料である：

FD-27	4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-($\frac{1}{2}$ -ジメチル-アミノステリル)-4H-ピラン
FD-28	4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-[2-(9-ジュロリジン)エチニル]-4H-ピラン
FD-29	4-(ジシアノメチレン)-2-フェニル-6-[2-(9-ジュロリジン)エチニル]-4H-ピラン
FD-30	4-(ジシアノメチレン)-2, 6

- [2 - (9 - ジュロリジル) - エ
 テニル] - 4 H - ピラン

FD-31 4 - (ジシアノメチレン) - 2 - メ
 チル - 6 - [2 - (9 - ジュロリジ
 ル) エテニル] - 4 H - テオピラン

有用な蛍光染料はまた既知のポリメチン染料の
 中から選ぶことができ、それは、シアニン、メロ
 シアニン、複合シアニン・メロシアニン（すなわ
 ち、三核、四核および多核のシアニンおよびメロ
 シアニン）、オキソノール、ヘミオキソノール、
 スタリル、モノスタリル、およびストレプトシア
 ニンを含む。

シアニン染料は、メチン結合により結合され
 て、アゾリウム核またはアジウム核のような2
 個の塩基性の複素環状核を含む。例えば、ピリジ
 ニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、オキ
 サゾリウム、チアゾリウム、セレナゾリウム、イ
 ンダゾリウム、ピラゾリウム、ピロリリウム、イ
 ンドリウム、3H-インドリウム、イミダゾリウ
 ム、オキサジアゾリウム、チアジアゾリウム、ペ

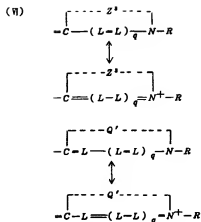
ン（例えば、チアゾロ〔4, 5-b〕キノリン）、
 フェナンスロチアゾール、アセナフトチアゾール、
 チアジオキサゾール、セレナゾリン、セレナゾ
 ール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール類
 （例えば、ナフト〔1, 2-d〕セレナゾール）、
 ベンゾテルラゾール、ナフトテルラゾール類（例
 えば、ナフト〔1, 2-d〕テルラゾール）、イ
 ミダゾリン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、
 ナフトイミダゾール類（例えば、ナフト〔2, 3
 -d〕イミダゾール）、2-または4-ピリジン、
 2-または4-キノリン、1-または3-イソキ
 ノリン、ベンゾキノリン、3H-インドール、1
 H-または3H-ベンゾインドール、およびピラ
 ゴール、のようなものであり；上記の核はその環
 の上で広範な種類の置換基の一つまたは一つ以上
 によって置換されていてもよく、それらの置換基
 は、ヒドロキシ、ハロゲン類（例えば、フルオロ、
 クロロ、ブロモおよびヨード）、アルキル基また
 は置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プ
 ロピル、イソプロピル、ブチル、オクチル、ドデ

シルオキサゾリウム、ベンゾチアゾリウム、ベン
 ゴセレナゾリウム、ベンゾテルラゾリウム、ベン
 ズイミダゾリウム、3H-または1H-ベンゾイ
 ンドリウム、ナフトオキサゾリウム、ナフトチア
 ゴリウム、ナフトセレナゾリウム、ナフトテルラ
 ゴリウム、カルバゾリウム、ピロピリジニウム、
 フェナンスロチアゾリウム、およびアセナフトチ
 アゾリウムの四核塩から誘導されるものである。

塩基性複素環状核の代表的なものは式IとIIを
 満足するものである。式中において、

R' は塩基性複素環状置換化合物から誘導され
 る環状核を完成するのに必要とされる残基を表わ
 し；それらの化合物は、オキサゾリン、オキサゾ
 ール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール
 類（例えば、ナフト〔2, 1-d〕オキサゾ
 ール、ナフト〔2, 3-d〕オキサゾール、および
 ナフト〔1, 2-d〕オキサゾール）、オキサジ
 アゾール、チアゾリン、チアゾール、ベンゾチア
 ゴール、ナフトチアゾール類（例えば、ナフト
 〔2, 1-d〕チアゾール）、チアゾロキノリン

シル、オクタデシル、2-ヒドロキシエチル、3
 -スルホプロピル、カルボキシメチル、2-シ
 アノエチル、およびトリフルオロメチル）、アリ
 ール基または置換アリール基（例えば、フェニル、
 1-ナフチル、2-ナフチル、4-スルホフェ
 ニル、3-カルボキシフェニル、および4-ピフ
 エニル）、アルキル基（例えば、ベンジル
 とフェネチル）、アルコキシ基（例えば、メトキ
 シ、エトキシおよびイソプロポキシ）、アリール
 オキシ基（例えば、フェノキシと1-ナフトキシ）、
 アルキルチオ基（例えば、メチルチオおよびエチ
 ルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチ
 オ、p-トリルチオ、およびナフチルチオ）、メ
 テレンジオキシ、シアノ、2-チエニル、スタリ
 ル、アミノまたは置換アミノ基（例えば、アミ
 ル、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、およびメ
 ルホリノ）、アシル基（例えば、ホルミル、アセ
 テル、ベンゾイル、およびベンゼンスルホニル）、
 のようなものであり、



Q' は、ピロール、インドール、カルバゾール、ベンズインドール、ピラゾール、インダゾール、およびピロピリジンのような塩基性複素環状窒素化合物から誘導される環状核を完成するのに必要とされる要素であり、

R は、置換基（例えば、カルボキシ、ヒドロキシ、スルホ、アルコキシ、スルファト、チオスルファト、ホスホノ、クロロ、およびブロモの置換基）をもつかあるいはもたない、アルキル基、ア

染料（2個の塩基性複素環状核を連結する5個のメチン基を含むシアニン染料）はカルボシアニン染料（2個の塩基性複素環状核を連結する3個のメチン基を含むシアニン染料）より長い吸収波長を示し、この後者はこんどは単純シアニン染料（2個の塩基性複素環状核を連結する唯一個のメチン基を含むシアニン染料）より長い吸収波長を示す。カルボシアニン染料およびジカルボシアニン染料は長波長染料であつて一方で単純シアニン染料は代表的には黄色染料であるが、しかし、核と長波長側移行性吸収が可能である他の成分とを適切に選ぶことによつて約550 nm におよぶ波長の吸収最大を示すことができる。

蛍光染料として使用するための好ましいポリメチン染料、特にシアニン染料はいわゆる不動化染料（rigidized dye）である。これらの染料は一つの核がもう一つの核に隣して動くことを制約するよう構成される。これは励起状態エネルギーの無放射性的弛散（radiationless, kinetic dissipation）を回避する。染料構造を不動化

リール基、アルケニル基、あるいはアルアルキル基、を供わし、

L はその各々の場合において独立に、置換または非置換メチン基、例えば、 $-CR^1=$ 基を供わすように選ばれ、ここに、R¹ はメチン基が置換されていないときには水素を供わし、そして、メチン基が置換されているときには1個から4個の炭素原子のアルキルかあるいはフェニルを供わすのが最も普通であり、

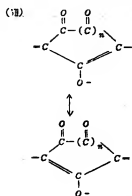
そして、q は0 または1 である。

シアニン染料は奇数個のメチン基を含むメチン連結によつて結合される式の中で示すタイプの2個の複素環状核を含むことができ、あるいは偶数個のメチン基を含むメチン連結によつて結合される式目と目の各々に従う複素環状核を含むことができ、この場合、それらのメチン基は上述のとおり、 $-CR^1=$ の形をとることができる。一般的にはポリメチン染料中でして特定のにはシアニン染料中で核を連結するメチン基の数が多くほど、染料の吸収波長が長い。例えば、ジカルボシアニン

(rigidize) する一つの試みは、別の炭素基を導入して、染料の端核を結合するメチン鎖連結のほかに別の連結を提供することである。炭素ポリメチン染料はブルーカーの米国特許2,478,367、ブルーカーの米国特許2,479,152、ギルバートの米国特許4,490,463、および、トレッドウエルらの“Picosecond Time Resolved Fluorescence Lifetimes of the Polymethine and Related Dyes”, *Chemical Physics*, 43巻(1979年)、307-316ページ、によつて解説されている。

ポリメチン染料核を結合するメチン鎖は、染料の端核塩基性核を結合する環状核の部分としてメチン鎖を含めることによつて不動化させることができる。一般的にはポリメチン染料、特定のにはシアニン染料を不動化することおよび吸収最大を長波長側へ移行させることの両方のための技法の一つは、メチン連結の中にオキソ炭素炭素性核を含めることである。オキソ炭素炭素性核は式目によつて示される形のどれかをとることができ、こ

ここに、 n は0、1または2の整数である。



メロシアン染料は上述のシアニン染料型の環
基性複素環状核の一つを、上述のとおりでしかも
ゼロ、2個あるいはさらに多い偶数個のメタン基
を含むメタン連結を通して酸性ケトメチレン核へ
連結する。核間の連結中でメタン基を含まないメ
タン基ゼロの染料は一つの共鳴形において核間で
二重結合連結を示し、もう一つの共鳴形において
一重結合連結を示す。どちらの共鳴形においても、
核中の連結部位は各の核の一部を形成するメタン

その環の環状酸性核は、2、4-オキサゾリジノ
ン（例えば、3-メチル-2、4-オキサゾリジ
ンジオン）、2、4-チアゾリジジオン（例
えば、3-メチル-2、4-チアゾリジジオン）、
2-チオ-2、4-オキサゾリジジオン（例
えば、3-フェニル-2-チオ-2、4-オキサ
ゾリジジオン）、ローダニン例えば3-エチル
ローダニン、3-フェニルローダニン、3-(3-
ジメチルアミノプロピル)ローダニンおよび3-
カルボキシメチルローダニン、ヒダントイン（例
えば、1、3-ジエチルヒダントイン（例
えば、1-エチル-3-フェニル-2-チオヒダ
ントイン、3-ヘプタール-1-フェニル-2-チオヒ
ダントイン、およびアリールスルフォニル-2-チ
オヒダントイン）、2-ピラゾリン-5-オン例
えば3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリ
ン-5-オン、3-メチル-1-(4-カルボキ
シブチル)-2-ピラゾリン-5-オンおよび3-
メチル-2-(4-スルフォフェニル)-2-ピ
ラゾリン-5-オン、2-イソオキサゾリン-5

基によって形成される。ゼロ・メチンのポリメ
タン染料は黄色染料である。

代表的酸性核は式Ⅲを例とするものであり、



この場合、

G^1 はアルキル基または置換アルキル基、アリ
ール基または置換アリール基、アルアルキル基、
アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、
アミノ基、あるいは、置換アミノ基を表わし、こ
こで、代表的置換基は式ⅣとⅤとに関して記録し
た各種の形をとることができ；

G^2 は G^1 について列挙した基のどれか一つを
表わし、その上、シアノ基、アルキルまたはアリ
ールスルフォニル基、あるいは、 —C—G^1 によつ

て表換される基を表わすことができ、あるいは、
 G^2 は G^1 と一緒にとるとき、次のような環状酸
性核を完成するのに必要とされる要素を表わし、

-オン（例えば、3-フェニル-2-イソオキサ
ゾリン-5-オン）、3、5-ピラゾリジジオ
ン（例えば、1、2-ジエチル-3、5-ピラ
ゾリジジオンと1、2-ジフェニル-3、5-ピ
ラゾリジジオン）、1、3-インダノジオン、
1、3-ジオキサソリン-4、6-ジオン、1、3-
シクロヘキサジオン、パーピチリウム酸（例
えば、1-エチルパーピチリウム酸と1、3-ジ
エチルパーピチリウム酸）、および、2-チオ
パーピチリウム酸（例えば、1、3-ジエチル-2-
チオパーピチリウム酸と1、3-ビス(2-メ
トキシエチル)-2-チオパーピチリウム酸）、か
ら誘導されるようなものである。

有用なヘミシアニン染料は上述のメロシアン
染料と本質上類似であり、式Ⅲのケトメチレン基
の代りに式Ⅳで次に示す基を置換えることになり
があるだけであり、



ここに、

G^* と G^* は同じであつてもよくちがつていてもよく、式Ⅱにおける置換について解説したとおり、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、あるいはアルアルキルを置換してよく、あるいは、 G^* と G^* とは一緒にとるとき、ピロリジン、3-ピロリジン、ピベリジン、ピベラジン（例えば、4-メチルピベラジンおよび4-フェニルピベラジン）、モルホリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、3-アザピシクロ[3, 2, 2]-ノナン、インドリン、アゼチジン、およびヘキサヒドロアゼピン、のような環状二級アミンから誘導される環系を完成する。

有用なヘミオキソノール染料は式Ⅲにおいて示されたとりのケトメチレン核と、1個または1個より多くの奇数のメチレン基を含む前述のとりのメチレン基によつて置換される式Ⅳの中で示されたとりの核とを示す。

有用なメロスタリル染料は式Ⅴにおいて示されたとりのケトメチレン核と、1個または1個より多くの奇数のメチレン基を含む前述のとりのメ

チレン基によつて置換される式Ⅳにおいて示されたとりの核、とを示し、

(Ⅱ)



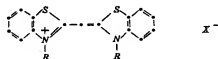
この式において、

G^* と G^* は前記定義のとおりである。

前述の波長のより長いシアニン、メロシアニン、ヘミシアニン、ヘミオキソノール、およびメロスタリルの染料は、有用なより波長ポリメチレン染料のより簡単な構造についての例証であるつもりである。置換基が核とメチレン基とを結合して追加的環状構造を形成することが一般的に認められている。その上、それらの染料は3個または3個より多くの核を含むことができる。例えば、メロシアニン染料をメチレン基においてシアニン染料タイプの第二の塩基性複素環状核で置換することによつて、アロポラー（allophor）シアニン染料を形成させることができる。さらに、染料発色団の一部を形成していない各種の置換基は希

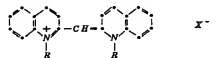
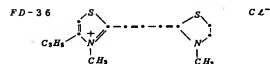
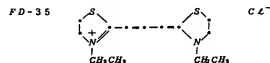
望のとりに変えて染料の物理的性質、特に親水性および親水性を調整して、用いられる特定の膜形成成分に適合させることができる。染料の脂肪族成分としてより多くの炭素原子（例えば、約6個から20個の炭素原子）をもつ炭化水素基を選ぶことによつて、染料はより親油性にすることができ、一方、より少ない数の炭素原子（例えば1個から5個の炭素原子）を含む炭化水素基および特に極性置換基をもつ炭化水素基は染料をより親水性にすることができる。染料の芳香族成分は代表的には6個から10個の炭素原子を含む。

以下のものはより短かい（＜550 nm）波長において最大吸収を行なうことができるポリメチレン染料の模範例である：



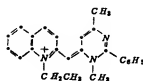
	R	X ⁻
FD-32	-C ₁₂ H ₂₅	Cl ⁻
FD-33	-C ₁₂ H ₂₅	PTS ⁻
FD-34	-C ₁₂ H ₂₅ -CH ₂	Cl ⁻

PTS = p-トリエンスルフォネート

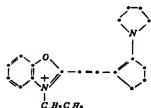


	\overline{R}	\overline{X}^-
FD-37	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	CLO_4^-
FD-38	$-\text{C}_6\text{H}_5$	CLO_4^-
FD-39	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$	BF_4^-

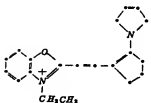
FD-40

 CLO_4^-

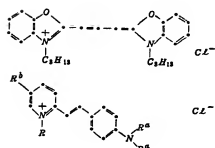
FD-41

 CLO_4^-

FD-42

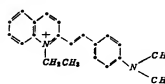
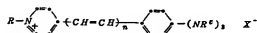
 CLO_4^-

FD-43

 CLO_4^-

	\overline{R}^a	\overline{R}	\overline{R}^b
FD-44	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	H
FD-45	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_5$
FD-46	$-\text{C}_6\text{H}_7$	$-\text{CH}_3$	H

FD-47

 I^- 

	n	\overline{R}	\overline{R}^e	\overline{X}^-
FD-48	1	$-\text{CH}_3$	C_6H_5	PTS^-
FD-49	1	$(\text{CH}_3)_3\text{SO}_3^-$	C_6H_{11}	—
FD-50	1	$(\text{CH}_3)_3\text{SO}_3^-$	C_6H_{11}	—
FD-51	2	$(\text{CH}_3)_3\text{SO}_3^-$	C_6H_5	—
FD-52	3	3'-エチレンテアシアニン \underline{g} -ト ルエンスルフォネート		
FD-53	1'	3'-エチレンテア-2'-シアニン クロライド		
FD-54	1	1'-エチレン-2, 2'-シアニン クロライド		
FD-55	3	3'-エチレンオキサシアニンクロ ライド		
FD-56	1	1'-ジエチル-3, 3'-エチレン ベンズイミダゾロ-シアニン \underline{g} -トル エンスルフォネート		
FD-57	1	1'-ジエチル-3, 3'-メチレン ベンズイミダゾロ-シアニンクロイ ド		
FD-58	1	1'-エチレンシアニンクロライド		

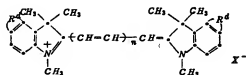
FD-59 1, 1'-メチレンシアニンクロライド

FD-60 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-ジエチル-3, 3'-エチレンジル
ベンズイミダゾロシアニンクロライドFD-61 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-エチレンジル-3, 3'-ジメチル
ベンズイミダゾロシアニンクロライドFD-62 アンヒドロ-5, 5', 6, 6'-テトラ
クロロ-1, 1'-エチレンジル-3, 3'-
ビス(3-スルフォプロピル)ベン
ズイミダゾロ-シアニンヒドロキ
サイド・ナトリウム塩FD-63 2, 2'-メチレンジルビス(5, 6-
ジクロロ-1-メチル-ベンズイミダ
ゾール)FD-64 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-
ジメチル-3, 3'-プロパンジル
ベンズイミダゾロシアニン \underline{g} -ト
ルエンスルフォネートFD-65 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-
ジメチル-3, 3'-メチレンジル
ベンズイミダゾロシアニン \underline{g} -トル
エンスルフォネート

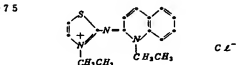
FD-66 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-エタンジイル-3, 3'-ビス(2, 2'-トリフルオロエナル)ベンズイミダゾシアンニン p-トルエンスルフォネート

FD-67 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-エタンジイル-3, 3', 8-トリメチルベンズイミダゾシアンニン p-トルエンスルフォネート

多くのポリメタン染料はより長い可視(>550 nm)波長における最大光吸収が可能であり、最大吸収波長は一般的にはスペクトルの赤および近赤外部の中にある。以下はより長い可視波長における最大光吸収が可能であるポリメタン染料の例示である：

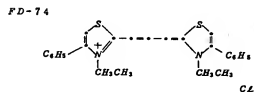
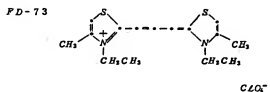
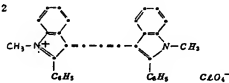


FD-75

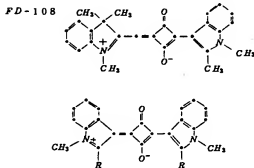
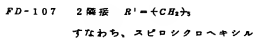
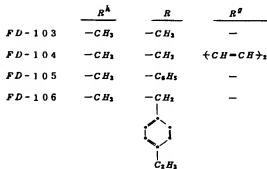
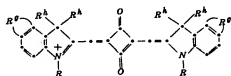
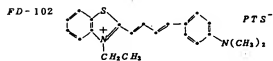
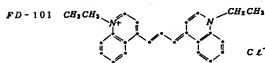
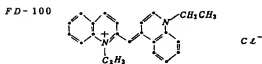
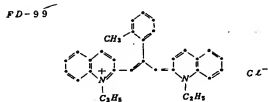
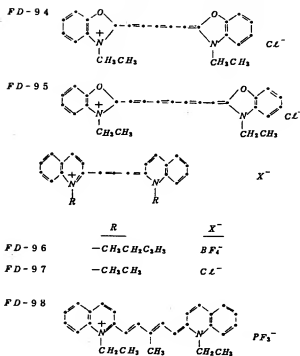
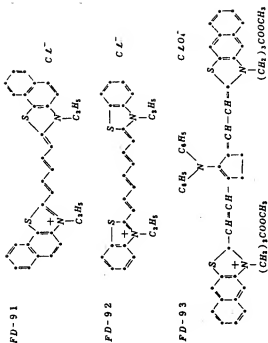


	R	R ^a	R ^b	X ⁻
FD-76	-C ₆ H ₅	-H	-	CL ⁻
FD-77	-C ₁₀ H ₇	-H	-	PTS ⁻
FD-78	-C ₆ H ₅	-CH ₃	-	CL ⁻
FD-79	-C ₆ H ₁₁	-CH ₃	-	CL ⁻
FD-80	-i-C ₃ H ₇	-CH ₃	-	CL ⁻
FD-81	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-	CL ⁻
FD-82	-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	-	C ₂ F ₇ COO ⁻
FD-83	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₁₁	-(CH=CH) ₂	CL ⁻
			(シクロヘキシル)	
FD-84	C ₂ H ₅	-C ₁₀ H ₁₇	-(CH=CH) ₂	CL ⁻

	n	R ^d	X ⁻
FD-68	1	-	BF ₄ ⁻
FD-69	2	-	PTS ⁻
FD-70	3	-	BF ₄ ⁻
FD-71	3	-(CH=CH) ₂	CL ₂ O ⁻
FD-72			

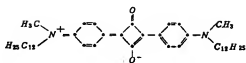


	X ⁻	R ^f	R ^g	R ^h	R ⁱ	R ^j	R ^k	R ^l	R ^m	R ⁿ	R ^o	R ^p	R ^q	R ^r	R ^s	R ^t	R ^u	R ^v	R ^w	R ^x	R ^y	R ^z	X ⁻
FD-85	CL ⁻	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CL ⁻
FD-86	PTS ⁻	-OCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	PTS ⁻
FD-87	CL ₂ O ⁻	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CL ₂ O ⁻
FD-88	CL ₂ O ⁻	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CL ₂ O ⁻
FD-89	PTS ⁻	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	PTS ⁻
FD-90	PTS ⁻	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	PTS ⁻

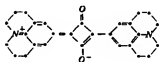


FD-109 $R = C_6H_5$ FD-110 $R = -C_{10}H_7$, すなわち α -ナフチル

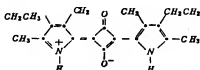
FD-111



FD-112



FD-113



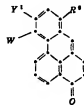
蛍光染料のもう一つの有用な種類は4-オキソ-4H-ベンズ-[d,e]アンスラセンであり、以後はオキソベンズアンスラセン染料とよぶ。好

換または非置換アルキル、あるいは置換または非置換アルコキシカルボニルであり、さらに好ましくは、置換または非置換アルコキシカルボニルである。

Wは水素であるかあるいは電子引抜き基であり、その用語が当業において理解されているとおりである(すなわち、標準の手法によって決定されたとおりの正のハメット・シグマ値を一般的にもつ基)。特に有用である電子引抜き基は、限定されるものではないが、ハロ(例えばフルオロ、クロロ、ブロモ)、シアノ、カルボキシ、アシル、置換または非置換アールスルフォニル(好ましくは6個から10個の炭素原子のもの、例えば、フェニルスルフォニル、トリルスルフォニル、など)、置換または非置換アルキルスルフォニル(好ましくは1個から6個の炭素原子のもの、例えばメチルスルフォニル、エチルスルフォニル、など)、置換または非置換ジアルキルホスフィニル(好ましくは、各アルキル基が独立に1から10個の炭素原子をもち、例えば、メチル、エチル、ブチル、

または蛍光オキソベンズアンスラセン染料は式IIによって表現されるものである。

(II)



この構造において、 R^* は水素、置換または非置換アルキル(好ましくは1個から12個の炭素原子のもの、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ベンジル、フェニル、など)、置換または非置換ヒドロキシアルキル(好ましくは1個から12個の炭素原子のもの、例えば、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシイソプロピル、など)、あるいは、置換または非置換アルコキシカルボニル(好ましくは2個から12個の炭素原子のもの、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロピルカルボニル、など)である。好ましくは、 R^* は水素、置

換または非置換のジアルキルホスホノ(好ましくは、各アルキル基が独立に上記定義のとおり1から10個の炭素原子をもつ)、を含む。好ましくはWは水素またはハロゲンである。

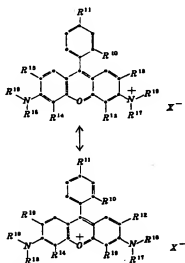
Y^1 は水素であるか、あるいは不対電子または負の電荷をもつ複素原子から成る基、例えば、ヒドロキシ、メルカプトあるいはアミノ($-NR^*R^*$)である。 R^* および R^* は独立に置換または非置換アルキル(好ましくは1から10個の炭素原子のもの、例えばメチル、エチル、ジシメチル、など)、置換または非置換アール(好ましくは6から10個の炭素原子のものであり、例えば、フェニル、ナフチル、など)、であり、あるいは、 R^* と R^* とは、一緒に取られるときには、置換または非置換複素塩状塩(好ましくは5から10個の炭素原子、窒素原子または酸素原子のもので、例えば、モルホリノ、ピロリジニル、ピリジニル、ピペリジノ、などの環)を完成するのに必要な原子を供与することができる。 Y^1 はまた置換または非置換アルコ

キシ(好ましくは1から10個の炭素原子のもの
で、例えば、メトキシ、エトキシ、2-クロロ-
1-プロポキシなど)、置換または非置換カルバ
ミルオキシ($\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NR}^{\text{R}''}$) (式中、 R^{R} と $\text{R}^{\text{R}''}$

は上記定義のもの)、 $-\text{O}^-\text{M}^+$ 、あるいは $-\text{S}^-\text{M}^+$
(式中、 M^+ は1価カチオン、例えば Na^+ 、 K^+ 、
 Li^+ 、 NH_4^+ 、など)であることができる。好まし
くは、 Y^+ はヒドロキシあるいは $-\text{O}^-\text{M}^+$ である。

	R^{R}	W	Y^+
FD-114	メチル	水素	ヒドロキシ
FD-115	メチル	水素	$-\text{O}^-\text{Na}^+$
FD-116	メチル	クロロ	ヒドロキシ
FD-117	メチル	クロロ	$-\text{O}^-\text{Na}^+$
FD-118	メチル	クロロ	N-メチル-N -フェニルカル バミルオキシ
FD-119	メチル	水素	ピロリジニル
FD-120	ブトキシカルボニル	水素	ヒドロキシ
FD-121	ブトキシカルボニル	水素	$-\text{O}^-\text{Na}^+$
FD-122	ブトキシカルボニル	クロロ	$-\text{O}^-\text{Na}^+$

蛍光染料のもう一つの有用な種類はキサンテン
染料である。キサンテン染料の一つの特に好まし
い種類はローダミン染料である。好ましい蛍光ロ
ーダミン染料は式XIIIによつて示されるものであ
り、



この式において、

R^{10} と R^{11} は独立に水素、カルボキシル、スルフ

上記で例示したオキソベンズアンスラセン染料
は、置換基がその化合物の蛍光に悪い影響を及ぼ
さないかぎり、構造中で特定の例示したもの以外
に、アルキル(例えば、1個から5個の炭素原
子のアルキル)、アリール(例えばフェニル)、
およびその他の基のような、1個または1個より
多くの置換基をもつ。

オキソベンズアンスラセン染料は一般的には次
の順序に従つてつくることができる。いくつかの
製法の詳細は以下の付録Iにおいて与えられてい
る。その一般的製造手順は、(1)コクらの
Australian J. Chem., 11, 230-235ペ
ジ(1958年)によつて記述されている手順に
よるジヒドロフエナレノンの誘導(2)ジヒドロフ
エナレノンのリチウムエノレートの誘導、(3)こ
のリチウムエノレートと適切なホスホニウム・ヨ
ーダイド反応剤との反応、および(4)この生成物
を塩化第二銅およびリチウムクロライドとを反応
させて塩素化または非塩素化染料を生成させるこ
と、を含んでいる。

オニル、アルカノイル、あるいはアルコキシカル
ボニルの基であり、

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は水素であり、

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} はアルキル基であり、

X^- はアニオンであり、

あるいは、以下の置換基対、 R^{10} と R^{11} 、 R^{12} と R^{13} 、
 R^{10} と R^{12} 、および、 R^{11} と R^{13} 、のどれか一つまた
は全部は単独置換基として置換を含む五員環ま
たは六員環を完成する。

各々の場合におけるアルキル成分は1個から5
個の炭素原子、好ましくは1個から3個の炭素原
子を含む。置換基対が縮合環を完成するときには、
その環は例えば、式の置換基(formula
nitrogen atom)を含む単一の縮合環が形成さ
れるときにはピランの形、あるいは、式の同じ
置換基を各々を含む2個の縮合環が形成される
ときにはジユロリデン環(式の縮合ベンゾ環を含
む)の形、取ることができる。

以下は有用なローダミン染料であることが知られ
ているローダミン染料の例示である：

FD-123 [9-(β -カルボキシフェニル)-6-(ジエチルアミノ)-3H-キサンテン-3-イルデン]ジエチルアミンモウムクロライド
(別名、ローダミンB)

FD-124 N-[6-(ジエチルアミノ)-9-(2-エトキシカルボニル)-フェニル]-3H-キサンテン-3-イルデン]-N-エチルエタナミンモウムパークロレート

FD-125 エチル β -[6-(エチルアミノ)-3-(エチルイミノ)-2,7-ジメチル-3H-キサンテン]ベンゾエートクロライド

FD-126 エチル β -[6-(エチルアミノ)-3-(エチルイミノ)-2,7-ジメチル-3H-キサンテン]ベンゾエートパークロレート

FD-127 エチル β -[6-(エチルアミノ)-3-(エチルイミノ)-2,7-ジメチル-3H-キサンテン]ベンゾエートテトラフルオロレート

FD-128 β -[6-(エチルアミノ)-3-(エチルイミノ)-2,7-ジメチル-3H-キサンテン]安息香酸

ル-3H-キサンテン]安息香酸

FD-129 β -[6-(アミノ)-3-(イミノ)-3H-キサンテン]安息香酸・ハイドロクロライド

FD-130 β -[6-(メチルアミノ)-3-(メチルイミノ)-3H-キサンテン-9-イル]安息香酸パークロレート

FD-131 メチル β -[6-(アミノ)-3'-イミノ-3H-キサンテン-9-イル]ベンゾエート・モノハイドロクロライド

FD-132 8-(2,4-ジスルフォフェニル)-2,3,5,6,11,12,14,15-1H,4H,10H,13H-オクタヒドロキノリジノール-[9,9a,1-ba;9,9a,1-ba]キサンテリウムヒドロキサイド内塩

FD-133 スルフォローダミンB

FD-134 β -[6-(ジメチルアミノ)-3-(ジメチルイミノ)-3H-キサンテン-9-イル]安息香酸パークロレート

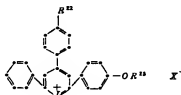
FD-120 9-(β -カルボキシフェニル)-2,7-ジクロロ-6-ヒドロキシ-3H-キサンテン-3-オン

である。

蛍光染料のもう一つの有用な群はビリリウム、チアビリリウム、セナビリリウム、およびチロビリリウムの染料である。これらの種類のうちの最初の三つからの染料はライトの米国特許3,615,414によつて開示されており、一方後者の染料はドイツの米国特許4,584,258によつて開示されている。後者の二つの種類の染料は赤外の方へ長波長側へ移行されるので、前二者の種類の染料が可視光放射の生成によつて好ましい。

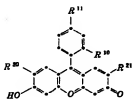
模範的な好ましいビリリウム染料およびチアビリリウム染料は式XVによつて表わされ、

(XV)



キサンテン染料のもう一つの特定の好ましいの種類はフルオレセイン染料である。好ましいフルオレセイン染料は式XIVによつて表現されるものであり、

(XIV)



ここに、

R^{10} と R^{11} は前記定義のとおりであり、

R^{12} と R^{13} は水系、アルキル、アリール、あるいはハロゲン置換基である。好ましいアルキル基は1から5個、好ましくは1から3個の炭素原子を含み、一方、フェニルは好ましいアリール基である。

模範的なフルオレセイン染料は、

FD-119 9-(β -カルボキシフェニル)-6-ヒドロキシ-3H-キサンテン-3-オン

式中、 R^{12} は水素、メチル、あるいは三級アミノ基、最通なのは、 $-N(R^{12})R^{12}$ 基であり、

R^{13} はアルキル基であり、

X' はアニオンであり、

J は酸素または硫黄である。

アルキル基は好ましくは1から5個、最通には1から3個の炭素原子を含む。式XVを満足する模範的なピリリウムおよびテラピリリウムの蛍光染料は次のものである：

FD-135 4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)-6-フェニルピリリウム・パータクロレート

FD-136 4,6-ジフェニル-2-(4-エトキシフェニル)-テラピリリウム・p-トルエンスルフォネート

FD-137 2-(4-メトキシフェニル)-6-フェニル-4-(p-トリル)-ピリリウム・テトラフルオロボレート

蛍光染料のもう一つの有用な種類は蛍光カルボステリル染料である。これらの染料は2-キノリ

ミダゾール誘導体の着色性質」、JSDC、1968年6月、246-251ページ、およびついで与えられる。これらのより複雑なカルボステリル染料の例は次のものである：

FD-141 ベンズイミダゾ〔1,2-b〕テオキサンテノ-〔2,1,9,d,e,f〕-イソキノリン-7-オンおよびその立体異性体

ベンズイミダゾ〔1,2-a〕テオキサンテノ-〔2,1,9,d,e,f〕イソキノリン-7-オン

他の組合環蛍光染料の中にはジナフタレン環を特徴とするペリレン染料がある。有用な蛍光ペリレン染料の種類は知られており、例えば、リードマハーらの「光安定性をもつ可溶性ペリレン蛍光染料」、Chem. Ber., 115巻、2927-2934、1982年、および、欧州特許願553,353A1(1982年7月7日発行)、およびついで開示されるもの、のようなものである。一つの好ましいペリレン染料は式XVIに示される。

ノール環またはイソキノリノール環を特徴とし、しばしば他の環と融合される。最大蛍光の波長は一般的には他の融合環の存在とともに増す。スペクトルの青色部分において蛍光を出す単純なカルボステリル染料の代表的なものは次のものである：

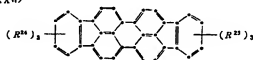
FD-138 7-アミノ-4-メチル-2-キノリノール〔別名、7-アミノ-4-メチルカルボステリル〕

FD-138 7-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ-4-メチルキノリン〔別名、7-ジメチルアミノ-4-メチルカルボステリル〕

FD-140 3,3'-ビス〔N-フェニルイソキノリン〕

より複雑な融合環カルボステリル染料の例は、カドヒムおよびペクターの「ベンズイミダゾテオキサンテノイソキノリンをポリエステルファイバーに置換えた合成ポリマーファイバー用の新しい中間体と染料」、JSDC、1974年6月、199-201ページ、とアリエントらの「イミダゾール染料XX-1、2-ナフトオキシレンベンズイ

(XVII)



ここに、

R^{12} と R^{13} はアルキル、ヘロおよびヘロアルキルの置換基から成る群から独立に選ばれる。好ましいアルキル基は1から5個の炭素原子、最通には1から3個の炭素原子をもつ。

ペリレン染料のもう一つの好ましい群は、3,4,9,10-ペリレンビス(ジカルボキシイミド)であり、以後はペリレンビス(ジカルボキシイミド)染料とよぶ。この種類の好ましい染料は式XVIIIに示される。

(XVIII)



ここに、

R^{10} と R^{11} はアルキル、ヘロおよびヘロアルキルの置換基から成る群から独立に選ばれる。好ましいアルキル基は1から5個、最適には1から3個の炭素原子をもつ。

好ましいペリレン染料の例は次のものである：

FD-142 ペリレン

FD-143 1, 2-ビス(5, 6- β -フェニレンナフタレン)

FD-144 N, N'-ジフェニル-3, 4, 9, 10-ペリレンビス-(ジカルボキシミド)

FD-145 N, N'-ジ(2-トリル)-3, 4, 9, 10-ペリレンビス-(ジカルボキシミド)

FD-146 N, N'-ジ(2, 6-ジ- β -ブチル)-3, 4, 9, 10-ペリレンビス-(ジカルボキシミド)

ホスト物質との組合せにおいて有用である好ましい染料の前記列挙は、長々であるけれども、特定の同定される種類とさらに他の染料の種類との両方における既知蛍光染料の単なる例示である

FD-153 3, 7-ビス(エチルアミノ)-2, 8-ジメチルフェノキサジン-5-イウムパークロレート

FD-154 9-エチルアミノ-5-エチルイミノ-10-メチル-5H-ベンゾ[a]フェノキサゾニウムパークロレート

FD-155 8-ヒドロキシ-1, 3, 6-ピレントリスルホン酸・三ナトリウム塩

利用できる多くの種類の蛍光染料の選択が可能であるだけでなく、どの与えられた種類内でも個々の染料性質について広い選択がある。個々の染料の吸収最大と還元電位は置換基の選択を通して変えることができる。染料の発色団を形成する共役が増すにつれて、染料の吸収最大は長波長側へ偏移させることができる。

放射最大は吸収最大に対して赤方偏移性：

(bathochromic)である。赤方偏移の場合は染料種類の関数として変動し得るけれども、通常は最大放射の波長は最大吸収の波長と比べて25から125 μm 赤方へ偏移される。このように、近

ことが認識される。例えば、アクリジン染料；ピス(ステリル)ベンゼン染料；ピレン染料；オキサジン染料；およびときにはPOPOP染料とよばれるフェニレンオキサライド染料；のような既知蛍光染料の多くの他の種類が、以下のものを含むこれらの種類からの有用で特定の例示の染料である：

FD-147 9-アミノアクリジン・ハイドロクロライド

FD-148 β -ビス(α -メチルステリル)ベンゼン

FD-149 2, 2'- β -フェニレンビス(4-メチル-5-フェニルオキサゾール

FD-150 5, 9-ジアミノベンゾ[a]フェノキサゾニウム・パークロレート

FD-151 5-アミノ-9-ジエチルアミノベンゾ[a]フェノキサゾニウムパークロレート

FD-152 3, 7-ビス(ジエチルアミノ)フェノキサゾニウムパークロレート

案外において吸収最大を示す染料はほとんどすべての場合においてスペクトルの青色部分において最大放射を示す。スペクトルの青色部分において吸収最大を示す染料はスペクトルの緑色部分において放射最大を示し、そして同様に、スペクトルの赤色部分において吸収最大をもつ染料はスペクトルの近赤外部において放射最大を示す傾向がある。

本発明の一つの形態においては、発光帯を形成する物質はELデバイスのカソードとホール注入層との両方の間で挿入されかつ両者と接触する一つの均質層であることができる。代りの確立として、ホスト物質を含むがしかし発光物質を含まない別の層を発光帯とカソードとの間に挿入することができる。この追加的の隔離有機質電子注入層は慣用的形態のどれであつてもよいけれども、電子注入層と発光帯形成層との両方が薄膜(>1 μm の厚さ)の形で存在することが好ましく、そして、これらの層が発光帯について上に示した厚さよりも大きくない組合せ厚をもつことが最も好まし

い。

本発明のポルフィリン系有機発光媒体は、少くとも二つの有機質層、カソードから注入される電子を輸送するための帯域を形成する少くとも一つの層、および、アノードから注入されるホールを輸送するための帯域を形成する少くとも一つの層を好ましくは含んでいる。後者の帯域はこんどは好ましくは少くとも二つの層で形成され、一つは、アノードと接離の状態と置かれていてホール注入帯を提供し、残りの層は、ホール注入帯を形成する層と電子輸送帯を提供する層との間に挿入されていてホール輸送帯を提供する。以下に行う記述は、フアン・スライタらによつて教示されているとおり少くとも三つの別々の有機質層を用いる本発明に従う有機質ポルフィリン系有機発光媒体の好ましい実施形態へ向けられているが、ホール注入帯を形成する層またはホール輸送帯を形成する層のどちらかを省略することができ、残りの層が両方の機能を果たすことができることが予想される。本発明の有機質ポルフィリン系有機発光媒体のより高い初期および持続

ここに、Qは $-N=$ または $-C(R)=$ であり、
Mは金属、金属假化合物、あるいはハロゲン化合物であり、

Rは水素、アルキル、フルアルキル、アリールあるいはアルカリルであり、そして

T¹ および T² は水素を要するか、あるいは、一層にとるときには不飽和六員環を完成し、それはアルカルまたはハロゲンのような置換基を含むことができる。好ましい六員環は炭素、硫黄および窒素の環原子で形成されるものである。好ましいアルカル成分は1から6個の炭素原子を含み、一万、フェニルは好ましいアリール成分を構成する。

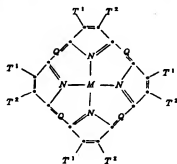
代りの好ましい形においては、ポルフィリン化合物は式(IX)によつて示されるとき、2個の水素を金属原子に置換えることによつて構造式(XII)の化合物と異なる。

性能水準は、下記に述べる別々のホール注入層とホール輸送層とを組合せて用いるときに実現される。

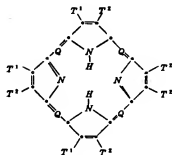
ポルフィリン系化合物を含む層は有機質ポルフィリン系化合物を形成する。ポルフィリン系化合物は、ポルフィン自身を含めて、ポルフィン構造から誘導されるかそれを含む、天然または合成の、化合物のどれであつてもよい。アドラーの米国特許 3,935,031 または タングの米国特許 4,356,429 によつて開示されるポルフィリン系化合物のいずれをも使用することができる。

好ましいポルフィリン系化合物は構造式(XVII)の化合物であり、

(XVII)



(IX)



有用ポルフィリン系化合物の高度に好ましい例は無金属フタロシアニンおよび金属含有フタロシアニンである。一般的にはポルフィリン系化合物、および、特定のにはフタロシアニン、はいかなる金属を含むことができるが、その金属は好ましくは2または2より大きい正の原子価をもつ。例示的な好ましい金属はコバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケル、であり、そして、特に、銅、鉛および白金である。

有用なポルフィリン系化合物の模範的なものは次のものである：

- PC-1 ポルフィン
 PC-2 1, 10, 13, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン-銅 (II)
 PC-3 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛 (II)
 PC-4 5, 10, 15, 20-テトラキス (ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン
 PC-5 シリコン・フタロシアニンオキサライド
 PC-6 アルミニウム・フタロシアニントライド
 PC-7 フタロシアニン (無金属)
 PC-8 ジリチウムフタロシアニン
 PC-9 銅テトラメチルフタロシアニン
 PC-10 銅フタロシアニン
 PC-11 クロムフタロシアニンフルオライド
 PC-12 亜鉛フタロシアニン
 PC-13 鉛フタロシアニン

PC-14 テチウムフタロシアニンオキサライド

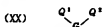
PC-15 マグネシウムフタロシアニン

PC-16 銅オクタメチルフタロシアニン

有機質ELデバイスのホール輸送層は少くとも一つのホール輸送芳香族三級アミンを含み、この場合、後者は、少くとも一つが芳香族環の一員である炭素原子へのみ結合している少くとも一つの3価炭素原子を含む化合物であると理解される。一つの形において、その芳香族三級アミンはモノアリアルアミン、ジリアルアミン、トリアルアミンあるいはポリマー状アリアルアミンのようないアリアルアミンである。模範的なモノマー状トリアルアミンはクルツフェルらの米国特許3,180,730によつて解説されるものである。ビニル基またはビニレン基で以て置換され、そして/または少くとも一つの活性水素含有基を含む他の適当なトリアルアミンはプラントレーらの米国特許3,567,450および3,658,520によつて開示される。

芳香族三級アミンの好ましい種類は少くとも2

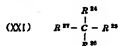
個の芳香族三級アミン成分を含むものである。そのような化合物は構造式 (XX) によつて表わされるものを含み、



ここに、 Q^1 と Q^2 は独立に芳香族三級アミン成分であり、

G はアリーレン、シクロアルケンあるいはアルケン基のような連結基、あるいは炭素-炭素結合である。

構造式 (XX) を満たし2個のトリアルアミン成分を含むトリアルアミンの種類の特に好ましい種類は構造式 (XXI) を満たすものであり、

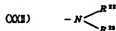


ここに、

R^{24} と R^{25} は各々独立に水素原子、アリーレン基、あるいはアルキル基を表わすか、 R^{26} と R^{27} とは一緒になつて環状アルキル基を完成する原子を表わ

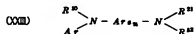
し、

R^{28} と R^{29} は各々独立にアリーレン基を表わし、それはこんどは構造式 (XXII) によつて示されるおりのジリアルアミンノ基で以て置換されており、



ここに、 R^{28} と R^{29} は独立に選ばれるアリーレン基である。

芳香族三級アミンのもう一つの好ましい種類はテトラアリアルジアミンである。好ましいテトラアリアルジアミンはアリーレン基を通して連結される、式 (XXIII) によつて示されるような2個のジリアルアミノ基を含む。好ましいテトラアリアルジアミンは式 (XXIII) によつて表わされるものを含み、



ここに、 Ar はアリーレン基であり、

n は1から4の整数であり、

Ar 、 R^{30} 、 R^{31} および R^{34} は独立に選ばれるアリ

ール基である。

前記構造式 (XX)、(XXI)、(XXII)、および (XXIII) の各種のアルキル、アリールおよびアリーレンの成分は各々ほとんどは置換されることができる。代表的な置換基はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、および、フルオリド、クロライドおよびブロマイドのようなハロゲンを含む。各種のアルキル成分およびアルキレン成分は代表的には約1個から6個の炭素原子を含む。シクロアルキル成分は3個から約10個の炭素原子を含むことができるが、しかし、代表的には5、6または7個の環炭素原子を含むことができ、例えば、シクロペンタール、シクロヘキサールおよびシクロヘプタールの環構造を含むことができる。アリール成分およびアリーレン成分は好ましくはフェニル成分とフェニレン成分である。

有機質電場発光媒体のホール輸送層全体を単一の芳香族三級アミンで形成させることができるが、安定性の増大は芳香族三級アミンの組合せによつて実現させることができるということが、本発明

のさらに一つの総論である。特定のには、以下の実施例において示されたとおり、式 (XXI) を満たすトリアリールアミンのようなトリアリールアミンを式 (XXII) によつて示されるようなテトラアリールジアミンと組合せて用いることが有利であり得ることが観察された。トリアリールアミンをテトラアリールアミンと組合せて用いるとき、後者はトリアリールアミンと電子注入・輸送層との間で挿入される層として置かれる。

代表的な有用芳香族三級アミンはパーウィツクらの米国特許4,175,960とフアン・スライタらの米国特許4,539,507によつて開示される。パーウィツクらはさらに有用なホール輸送化合物として、上記開示のジアリールアミンおよびトリアリールアミンの環架変種と見ることができるN置換カルバゾールを開示している。

有用な芳香族三級アミンの例は次のものである：

ATA-1 1, 1'-ビス(4'-ジ- β -トリルアミノフェニル)シクロヘキサ

ATA-2 1, 1'-ビス(4'-ジ- β -トリルア

ミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサ

ATA-3 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)テオードリフェニル

ATA-4 ビス(4'-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメチン

ATA-5 N, N, N'-トリ(β-トリル)アミン

ATA-6 4-(ジ-β-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-β-トリルアミノ)-スチリル]スチルベン

ATA-7 N, N, N', N'-テトラ-β-トリル-4, 4'-ジ-β-トリルアミノビフェニル

ATA-8 N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジ-β-トリルアミノビフェニル

ATA-9 N-フェニルカルバゾール

ATA-10 ポリ(N-ビニルカルバゾール)

慣用的な電子注入・輸送化合物はどれでもカソードと隣接する有機発光媒体の層を形成する際に用いることができる。この層は、アンストラセン、

ナフタレン、フェナンスレン、ピレン、クリセンおよびペリレン、並びに、ガーニーらの米国特許3,172,862、ガーニーの米国特許3,173,050、ドレスナーの「アンストラセンにおける二重注入電場発光」、RCA Review, 30巻、322-334ページ、1969年、および、上記引用のドレスナーの米国特許3,710,167によつて例示されていると通りの約8個までの融合環を含むその他の融合環発光物質、のような歴史的に数示される発光物質によつて形成させることができる。そのような融合環発光物質は薄い(<1μm)皮膜の形成に適合せず、従つて最高に到達し得るELデバイス性能水準の達成に不向きであるけれども、その種の発光性物質を組入れる有機質ELデバイスは本発明に従つて組立てるとき、そうでないに匹敵し得る従来法ELデバイスと比べて性能と安定性において改善を示す。

本発明の有機質ELデバイスにおいては、1μm(10000オングストローム)以下へ有機質発光媒体の合計の厚みを制限することによつて、

電極間に比較的低い電圧を用いながら、効率的の光放射と両立する電流密度を保つことが可能である。

1 μm 以下の厚さにおいて、20ボルトの適用電圧は 2×10^4 ボルト/cmより大きい電場電位をもたらす、これは効率的な光放射と両立する。有機質発光媒体の厚さの大きき減速の程度(0.1 μm または1000オングストロームへ)は、適用電圧をさらに減らせしめて/あるいは電場電位を増させ、従つて電流密度を増させるが、デバイス構成の可能性の中に十分にある。

有機質発光媒体が果たす一つの機能は絶縁性障壁を提供してELデバイスの電氣的バイアス付与時において電極の短絡を防ぐことである。有機質発光媒体を貫通してのびる単一のピンホールすら短絡をおこさせるものである。例えばアンスラセンのような単一の高度結晶性発光物質を用いる慣用のELデバイスとちがつて、本発明のELデバイスは短絡をおこさせることなく、有機質発光物質のきわめて薄い臨界的厚みにおいて製作することが可能である。一つの理由は、三つの重ねた層

の存在が配列されている層の中のピンホール存在の機会を大いに減らして電極間の連続伝導路を提供することである。これはそれ自身、波覆時の皮膜形成に於て理想的には適していない物質で以つて、有機質発光媒体の層の一つ、さらには二つを形成させ、一方では許容できるELデバイス性能および信頼性をさらに達成させるものである。

有機質発光媒体を形成させるのに好ましい物質は各々薄膜の形で製作でき、すなわち、0.5 μm または500オングストローム以下の厚さをもつ連続層として製作できる。

有機質発光媒体の層の一つまたは一つ以上を溶剤塗布するとき、皮膜形成性ポリマー結合剤は活性物質と一緒に同時沈着させて、ピンホールのような構造の欠陥をもたない一つの連続層を確保することができる。結合剤は、用いる場合には、もちろん、それ自体で高い絶縁強度、好ましくは少なくとも約 2×10^4 ボルト/cmの強度を示さなければならない。適当であるポリマーは広範囲の種類

の溶剤流延付加ポリマーおよび結合ポリマーから選ぶことができる。適当である付加ポリマーの例は、ステレン、 β -ブチルステレン、N-ビニルカルバゾール、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、アクリロニトリル、およびビニルアセテートのポリマーおよびコポリマー(ターポリマーを含む)である。適当である結合ポリマーの例はポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、およびポリスルホンである。活性物質の不必要な希釈を避けるために、結合剤は層を形成する物質の合計重量を基準に重量で50%以下へ制限するのが好ましい。

有機質発光媒体を形成する好ましい活性物質は各々皮膜形成物質であり、真空蒸着することができる。極度に薄い欠陥のない連続層を真空蒸着によつて形成させることができる。特定のいへば、満足できるELデバイス性能をなおも実現させながら、約50オングストローム程度の薄い個々の層の厚さが存在することができる。真空蒸着ポリリン系化合物をホール注入層として、皮膜形

成性芳香族三級アミンをホール輸送層(これはほとんどトリアールアミン層とテトラアールジアミン層とから成ることができる)として、そして、キレート化オキシノイド化合物を電子注入・輸送層として使用して、約50から5000オングストロームの範囲にある個別層の厚さが期待され、100から2000オングストロームの範囲の層の厚みが好ましい。有機質発光媒体の臨界的厚みが少くとも約1000オングストロームであることが一般的に好ましい。

有機質ELデバイスのアノードとカソードは各々いすれかの便利な慣用的形態をとることができる。有機質ELデバイスからアノードを通して光を透過することが期待されるときには、光透過性支持体、例えば透明あるいは実質上透明なガラス板またはプラスチック・フィルム、の上に薄い伝導層を被覆することによつて便利に達成することができる。一つの形においては、本発明の有機質ELデバイスは、上記引用の、ガーニーらの米国特許3,172,862;ガーニーの米国特許3,173,

050; ドレスナーの「アンスラセンにおける二重注入電場発光」、*RCA Review*, 30巻, 322-334ページ, 1969年; および、ドレスナーの米国特許3,710,167によつて開示されるとおり、ガラス板上で被覆された錫酸化物またはインジウム錫酸化物で形成される光透過性アノードを含めるという歴史的慣行に従うことができる。支持体として光透過性ポリマーフィルムをどれでも使用できるが、ギルソンの米国特許2,733,367とスウィンデルスの米国特許2,941,104はこの目的のために特定の選ばれたポリマーフィルムを開示している。

ここで用いるとき、用語「光透過性」とは、論議中の層または要素がそれを受ける少くとも一つの波長の光の50%以上を透過しかつ好ましくは少くとも100nm間隔にわたつて光を透過することを単純に意味する。反射(非散乱性)放射光および拡散(散乱性)放射光は望ましいデバイス出力であるので、半透明物質と、透明または実質上透明の物質の両方が有用である。大部分の場合

透明である。不透明アノードはアノード組立て用に適当に高い仕事関数をもつ金属または金属組合せで形成させることができる。好ましいアノード金属は4エレクトロン・ボルト(eV)より大きい仕事関数をもつ。適当であるアノード金属は以下で列挙する高い(>4eV)仕事関数金属の中から選ぶことができる。不透明アノードは支持体上の不透明金属層で、あるいは別の金属箔またはシートとして形成させることができる。

本発明の有機質ELデバイスは、従来この目的に対して有用であることが教示されている、高または低仕事関数金属を含めた任意の金属で構成されるカソードを用いることができる。予想外の製作上、性能上、および安定性上の利点が、低仕事関数金属と少くとも一つの他の金属との組合せのカソードを形成することによつて実現された。低仕事関数金属はここでは4eVより低い仕事関数をもつ金属として定義される。一般的には、金属の仕事関数が低いほど、有機質発光媒体中への電子注入にたつて必要とされる電圧が低い。しかし、

において、有機質ELデバイスの光透過性の層または要素はまた無色であるか、あるいは中性光学の幾度のもの、すなわち、一つの波長域中での光の吸収が別の波長域と比べて著しくは大きくはないものである。しかし、もちろん、光透過性電極支持体または別々の重ね合わせた皮膜または要素は、望む場合には、放射トリミング(trimming)フィルターとして作用するようそれらの光吸収性質を調節することができる。そのような電極構成は例えばフレミングの米国特許4,035,686によつて開示されている。電極の光透過性導電率は、受けとる光波長あるいはそれらの倍数にほぼ等しい厚さでつくられるときは、干渉フィルターとして働くことができる。

歴史的慣行と対照的に、一つの好ましい形においては、本発明の有機質ELデバイスはアノードを通してでなくカソードを通して光を放射する。このことはアノードが光透過性であるという要請のすべてからアノードを開放し、そして、事実、本発明のこの形において光に対して好ましくは不

最低仕事関数金属であるアルカリ金属は反応性でありすぎて単純なデバイス組立ておよび組立て手順で以て安定なELデバイスを達成することができず、そして本発明の好ましいカソードから排除される(不純物濃度を別として)。

利用できるカソード用低仕事関数金属の選択(アルカリ金属以外)は元素周期表の周期により以下に列挙され、0.5eV仕事関数群の中へ分類される(See)の *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y. のワイリー、1969年) 366ページから取られている。

周期	元 素	仕事関数, eV群による
2	ベリリウム	3.5-4.0
3	マグネシウム	3.5-4.0
4	カルシウム	2.5-3.0
	スカンジウム	3.0-3.5
	チタン	3.5-4.0
	マンガン	3.5-4.0
	ガリウム	3.5-4.0

5	ストロンチウム	2.0-2.5
	イットリウム	3.0-3.5
	インジウム	3.5-4.0
6	バリウム	~2.5
	ランタン	3.0-3.5
	セリウム	2.5-3.0
	プラセオジウム	2.5-3.0
	ネオジウム	3.0-3.5
	プロメシウム	3.0-3.5
	サマリウム	3.0-3.5
	ユーロピウム	2.5-3.0
	ガドリニウム	3.0-3.5
	テルビウム	3.0-3.5
	ダイスプロシウム	3.0-3.5
	ホルミウム	3.0-3.5
	エルビウム	3.0-3.5
	ツリウム	3.0-3.5
7	イットルビウム	2.5-3.0
	ルテチウム	3.0-3.5
	ハフニウム	~3.5
	ラジウム	3.0-3.5
	アクチニウム	2.5-3.0
	トリウム	3.0-3.5
	ウラン	3.0-3.5

前記の列挙から、利用できる低仕事関数金属は大部分は第Ⅱa族あるいはアルカリ土類族の金属、第Ⅲ族金属（稀土類金属、すなわちイットリウムおよびランタニドを含むが銻素とアルミニウムを除く）、および、アクチニド族金属に属することが明らかである。アルカリ土類金属は、それらの入手の容易さ、取扱やすさ、および最小のエンバイロンメンタル・インパクト電位 (minimal adverse environmental impact potential) の故に、本発明のELデバイスのカソードにおいて使用するための低仕事関数金属の好ましい種類を構成する。マグネシウムとカルシウムが特に好ましい。順着に高価ではあるが、含まれる第Ⅲ族金属、特に稀土類金属は類似の利点をもち、好ましい低仕事関数金属として特に期待される。3.0から4.0 eVの範囲の仕事関数を示す低仕事関数金属はより低い仕事関数を示す金属より一般的に安定であり、従って好まれる。

カソード組立てにおいて含まれる附二の金属は一つの主目的としてカソードの安定性（貯蔵上お

よび操作上の両方)を増さねばならない。それはアルカリ金属以外の金属のどれからでも選ぶことができる。この第二金属は自ら低仕事関数金属であることができ、従って4 eV以下の仕事関数をもつ上記列挙金属から選ぶことができ、上記で論じた同じ選択が十分に用い得る。第二金属が低仕事関数を示さざりにおいて、それはもちろん、電子注入を容易にすることにおいて第一金属を補足することができる。

あるいはまた、第二金属は4 eVより大きい仕事関数をもち、酸化に対してより抵抗性である元素を含み従って金属元素として普通に製作される、各種金属のどれからでも選ぶことができる。その第二金属が有機質ELデバイス中で加工されたままで残留するかぎり、それはそのデバイスの安定性へ寄与する。

カソード用の利用可能なより高い仕事関数(4 eVまたはそれ以上)の金属の選択は元素周期表の周期によつて下に列記され、0.5 eV仕事関数群の中に分類される。

周期	元 素	仕事関数 eV群による
2	銻素	~4.5
	炭素	4.5-5.0
3	アルミニウム	4.0-4.5
4	バナジウム	4.0-4.5
	クロム	4.5-5.0
	鉄	4.0-4.5
	コバルト	4.0-4.5
	ニッケル	~4.5
	銅	4.0-4.5
	亜鉛	4.0-4.5
	ゲルマニウム	4.5-5.0
	砒素	5.0-5.5
	セレン	4.5-5.0
5	モリブデン	4.0-4.5
	タングステム	4.0-4.5
	ルテチウム	4.5-5.0
	ロジウム	4.5-5.0
	パラジウム	4.5-5.0
	銀	4.0-4.5
	カドミウム	4.0-4.5
	錳	4.0-4.5
	アンチモン	4.0-4.5

	テルル	4.5-5.0
6	タンタル	4.0-4.5
	タンガステン	~4.5
	レニウム	~5.0
	オスミウム	4.5-5.0
	イリジウム	5.5-6.0
	白金	5.5-6.0
	金	4.5-5.0
	水銀	~4.5
	鉛	~4.0
	ビスマス	4.0-4.5
	ポロニウム	4.5-5.0

4.0V またはそれ以上の仕事関数をもつ利用可能金属の前列挙から、魅力のあるより高い仕事関数の金属は大部分はアルミニウム、第Ⅰ族金属(銅、銀および金)、第Ⅱ、Ⅴ、およびⅦ族の中の金属、および第Ⅷ族遷移金属、特にこの族からの貴金属、によつて占められるアルミニウム、銅、銀、金、錫、鉛、ビスマス、テルル、およびアンチモンがカソード中へ組入れるための特に好ましいより高い仕事関数の第二金属である。

ない)、そして、有機質ELデバイスが光透過性アノードをもつていて電極領域を通して光放射を達成するということの必要性から開放するものである。

第二金属が果たすことが観察されている第三の価値ある機能は、そのELデバイスの有機質発光媒体の上への第一金属の蒸着を助けることである。蒸着において、第二金属も沈着されるときには、より少ない金属が真空室の壁の上で沈着され、より多くの金属が有機質発光媒体上で沈着される。有機質ELデバイスを安定化し、薄いカソードのシート抵抗を減らし、そして有機質発光媒体による第一金属の受容を改善することにおける、第二金属の有効性は以下の実施例によつて示されている。

これらの利点を達成するのに必要とされる第二金属はほんの割合で存在すればよい。カソードの合計金属原子の僅かに約0.1%が実質的改善を得るのに第二金属によつて占められればよい。第二金属がそれ自身低仕事関数金属である場合には、

仕事関数あるいは酸化安定性のいずれかを基準にした第二金属の選択を制約することがないのにはいくつかの理由が存在する。第二金属はカソードの少量成分にすぎない。その主機能の一つは第一の低仕事関数金属を安定化することであり、そして、驚いたことには、それはそれ自身の仕事関数および酸化性と無関係にこの目的を達成する。

第二金属が果たす第二の価値ある機能はカソードの厚みの関数としてカソードのシート抵抗を減らすことである。許容可能な低いシート抵抗水準(100オーム/cm²以下)が薄いカソードの厚さ(250オングストローム以下)において実現され得るので、高水準の光透過を示すカソードを形成させることができる。このことは、許容できる低い抵抗水準と高い電子注入効率をもつ高度に安定で薄い透明カソードがまず達成されることを可能にする。これはひいては、本発明の有機質ELデバイスが光透過性カソードで以て組立てられることを可能とし(ただし必要とするものでは

第一および第二金属の両者が低仕事関数金属であり、どちらが第一金属でありどちらが第二金属であるとするかは問題ではない。例えば、カソード組成が、一つの低仕事関数金属によつて占められているカソード金属原子の約0.1%から、第二の低仕事関数金属によつて占められている合計金属原子の約0.1%の範囲にあることができる。好ましくは、二つの金属のうちの一つは存在する合計金属の少くとも1%、最悪には少くとも2%を占める。

第二金属が比較的高い(少くとも4.0eV)仕事関数の金属であるときには、低仕事関数金属は好ましくはカソードの合計金属原子の50%以上を占める。これはカソードによる電子注入効率における低下をさげるためであり、しかし、第二金属添加の利点はその第二金属がカソードの合計金属原子の20%以下を占めるときに本質的に実現されるということが観察に基いてまた予言される。

前記の論議はカソードを形成する金属の二成分組合せに関してなされてきたが、希望する場合に

は、3個、4個、さらにはそれより多い数の金属の組合せが可能でありかつ使用できることが、もちろん予想される。上記第一金属の割合は低仕事関数金属の便宜的組合せのいずれかによつて占められることができ、第二金属の割合は高および/または低仕事関数金属の組合せのいずれかによつて占められることができる。

第二金属は電気伝導性を増進するよう頼りにされ得るが、カソード合計金属のそれらの小割合は、これらの金属が電気伝導性の形で存在することを不必要にする。第二金属は化合物(例えば、鉛、錫、またはアンチモンのテルル化物)あるいは、一つまたは一つより多い金属酸化物または塩の形にあるような酸化された形で、存在することができる。第一の低仕事関数金属はカソード金属の主要割合を占め、電気伝導によつて頼りにされるので、それらはその元素状態形で用いられるのが好ましく、ただし、いくつかの酸化が熟成時においてもよい。

第二金属の存在が物理的に介在してカソードの

物で以てまず被覆し、次いでオキサン(CO-1)で以て被覆される同等のガラス支持体、図4および5の被覆を形成するのに使用した。

第一金属単独を支持体上または有機質発光媒体上へ沈着させる際、溶液からであつても、あるいは好ましくは蒸気相からであつても、第一金属のはじめの空間的に分離された沈着物はその後の沈着のための核を形成する。その後の沈着はこれらの核を微結晶へ成長させる。その結果は微結晶の不均等の無作為的分布であり、不均質カソードを生ずる。この核形成段階および成長段階の少くとも一つ、そして好ましくはその両方の間で第二金属を提供することにより、単一元素が提供する高度の対称性が減らされる。二つの物質が正確に同じ晶癖と寸法をもつ結晶細胞を形同することがないので、第二金属はどれでも対称度を減らし、少くともある程度まで微結晶成長をおこなせる。第一および第二の金属が区別できる結晶晶癖をもつ場合には、空間的対称性はさらに減らされ、微結晶成長はさらにおこなわれる。微結晶成長をおく

安定性と光透過性の増進をシート抵抗を下げながら行なわせる様式は、図4と5を比較することによつて理解することができる。図4は、マグネシウムから成る蒸着させた慣例的の従来のカソードについての、指示尺度へ拡大した顕微鏡写真である。そのマグネシウム被覆の厚さは2000オングストロームである。その被覆の不均質性は、その電気伝導性と光を透過する能力とを損ずるものであるが、きわめて明瞭である。その不均質性のゆえに、その被覆はまたより浸透性であり、それゆえ、酸化性劣化により受けやすい。

まさに対照的に、本発明を例証する図5のカソードは、これも厚さが2000オングストロームであつて、滑らかで特色のないものである。このカソードはマグネシウムと銀の真空蒸着によつて形成され、マグネシウムと銀は10:1の原子比で存在する。すなわち、銀原子は存在する合計金属原子の9%の濃度で存在する。本発明のカソードの感知できない低粒子性は沈着支持体の高率でより均質の被覆の指標である。インジウム錫酸化

らせることは追加的な核形成部位の形成に好都合である。このようにして沈着部位の数は増加し、より均質な被覆が達成される。

金属の特定の選択に応じて、第二金属は、支持体とより相容性である場合には、不釣り合いの数の核形成部位をつくり出すことができ、第一金属が次いでこれらの核形成部位において沈着する。そのような例は、第二金属が存在する場合に、第一金属が支持体によつて受容される効率が著しく増進されるという觀察を説明するかもしれない。例えば、第二金属が同時沈着されつつあるときには真空室壁の上で第一金属のより少ない沈着がおこなうということが観察された。

カソードの第一および第二の金属は、同時沈着される場合には、均質に混ぜ合わされる。すなわち、第一金属あるいは第二金属の沈着がどちらにも、残りの金属の少くとも一部が沈着される前に完了することがない。第一および第二金属の同時沈着は一般的には好ましい。あるいはまた、第一および第二の金属を順次増分的に沈着させることがで

き、これは、並流状態に近似するかもしれない。

必要とされるわけではないが、カソードは一定形成されると後処理を行なうことができる。例えば、カソードは支持体の安定性限度内で還元雰囲気中で加熱してもよい。リード線結合あるいはデバイスの包み込みという慣例の付随事項のようなその他の作業も実施することができる。

実施例

本発明とその利点は以下に示す特定実施例によってさらに例証される。用語「原子パーセント」は存在する金属原子の合計数を基準にした、存在する特定金属のパーセンテージを示す。換言すると、それはモル%と類似であるが、分子でなく原子を基準にする。用語「セル」は実施例中で用いるときには有機ELデバイスを指す。

実施例 1-6. 色相改良

本発明の要請事項を満たす有機発光媒体を含むELデバイスを次のようにして構成した：

a) インジウム亜酸化物被覆ガラスの透明アノードを0.05 μ mのアルミナ研磨剤で以て数分間

研磨し、続いてイソプロピルアルコールと蒸留水との1:1(容積)混合物の中で超音波洗浄した。それをイソプロピルアルコールで以てすすぎ、次いでトルエン蒸気中で約5分間浸漬した。

b) ホール注入・輸送用のATA-1層(750Å)を次にアノード上で沈着させた。ATA-1を石英ボートからタングステン・フィラメントを使って蒸発させた。

c) 発光層を形成する電子注入・輸送層(750Å)を次にATA-1層の上部に沈着させた。CO-1をホスト物質として用い、石英ボートから蒸発させた。ドーパ剤として発光層中で組込まれるべき発光物質を別の石英ボートから並流的に蒸発させた。一つの場合においては、発光物質を組入れなかった。タングステン・フィラメントを両方の蒸発について使用した。

d) 発光層の上部に10:1の原子比のMgとAgで形成された2000Åのカソードを沈着させた。

異なる発光物質の存在に帰せられる有機質EL

デバイスによつて放射される光の色相のずれを下の表Iに要約する。有機質ELデバイスの仕事率の変換(以後は単純に効率ともよぶ)を、放射される光の仕事率(power of the light emitted)の供給仕事率に対する比として、0.05 mW/cm²の光出力水準において、測定した。相対的効率は検査されつつあるELデバイスの効率によって割ることによつて決定した。

EL デバイス	ドーパ剤	表 I		色 相
		濃度 モル%	相対的 仕事率 変換効率	
対照標準	なし	0	1	緑
実施例1	FD-27	3×10^{-1}	1.5	橙
実施例2	FD-28	1.6×10^{-1}	2	赤-橙
実施例3	FD-29	0.5×10^{-1}	0.5	赤-橙
実施例4	FD-30	2×10^{-1}	0.8	赤-橙
実施例5	FD-31	6×10^{-1}	0.6	赤-橙
実施例6	FD-119	0.3×10^{-1}	0.9	橙-緑

表Iから、すべての場合において、ドーパ剤としての発光染料の存在は光放射をより長い波長へ移行させたことは明らかである。FD-28の存在がある場合とない場合の放射光のスペクトルを比較することにより、ピーク放射が発光染料の添加によつて約540nmから610nmへずらされたことが決定された。FD-27とFD-28の存在は有機質ELデバイスの仕事率変換効率を著しく増すというもう一つの好都合な効果をもっていた。対照標準のELデバイスは 5×10^{-4} W/Wの絶対効率をもっている。

実施例 7-13. 濃度の関数としての色相
一連の有機質ELデバイスを、FD-31を異なる濃度水準において使用して、実施例1から6に記載のとおりにつくつた。結果を表IIにまとめる。

表 Ⅰ

濃度、モル%	相対効率	発光 λ_{max}
0	1.0	535
2.2×10^{-2}	0.9	648
6.2×10^{-2}	0.4	640
1.1×10^{-1}	0.8	645
3.2×10^{-1}	0.35	666
4.5×10^{-1}	0.27	665
4.4	0.14	690

表Ⅰから、発光のピーク波長が $155 \mu m$ の範囲にわたってずらされたことが明らかである。出力効率は蛍光物質の水準が増すにつれて多少低下した。しかし、 $690 \mu m$ において測定した出力効率はドーパ剤を含まないCO-1を含むELデバイスと比べるとときに実際に増進された。

実施例 14. 安定性

本発明の発光事項を満たす有機発光媒体を含むELデバイスを次のようにして構成した：

- a) インジウム錳酸化物被覆ガラスの透明アノードを $0.05 \mu m$ のアルミナ研磨剤で以て数分間

とて形成された 2000 \AA のカソードを沈着させた。

セルを 20 mA/cm^2 の一定電流において乾燥アルゴン雰囲気中で作動させた。初期の光出力は 0.45 mW/cm^2 であつた。500時間の連続運転後において光出力は 0.15 mW/cm^2 であつた。

セルを上述のとおりに組立てて運転した。FD-28を省略するとき、セルの光出力は僅か250時間の運転後において 0.15 mW/cm^2 以下に落ちた。

実施例 15-28. 還元電位とバンドギャップ

一連のELデバイスを実施例14に述べたとおり組立てたが、しかし異なる蛍光染料が存在させた。使用して成功した蛍光染料とホスト物質CO-1との還元電位およびバンドギャップを表Ⅱにおいて比較した。

研磨し、続いてイソプロピルアルコールと蒸留水との1:1(容積)混合物の中で超音波洗滌した。それをイソプロピルアルコールで以てすすぎ、次いでトルエン蒸気中で約5分間浸した。

b) ホール注入用PC-10層(300 \AA)をアノード上で真空蒸着によつて沈着させた。PC-10を石英ボートからタングステン・フィラメントを使つて蒸発させた。

c) ホール輸送用ATA-1層(350 \AA)を次にホール注入層上で沈着させた。ATA-1を石英ボートからタングステン・フィラメントを使つて蒸発させた。

d) 発光帯を形成する電子注入・輸送層(750 \AA)を次にATA-1層の上に沈着させた。CO-1をホスト物質として用い、石英ボートから蒸発させた。FD-28を、別の石英ボートからの並流蒸発により、CO-1を基準に2モル%の濃度でドーパ剤として発光帯中で組入れた。タングステン・フィラメントを両方の蒸発について用いた。

e) 発光帯の上に10:1の原子比のMgとAg

表 Ⅱ

物質	E-赤 ポルト	バンドギャ ップ eV	相対効率 (m/w)
CO-1	-1.79	2.81	1.0
FD-4	-1.46	2.5	2.0
FD-5	-1.58	2.58	2.0
FD-7	-1.77	2.75	0.8
FD-11		3.35	-
FD-15	-1.69	2.63	1.0
FD-19	-1.68	2.64	-
FD-20	-1.51	2.61	1.4
FD-21	-1.46	2.63	1.0
FD-22	-1.75	2.69	0.8
FD-25	-1.38	2.63	-
FD-26	-1.66	2.72	-
FD-27	-1.32	2.17	1.5
FD-28	-1.34	2.01	2.0
FD-119	-1.39	2	0.9

各々の場合において、CO-1層へのドーパ剤として蛍光染料を含むELデバイスは肉眼的に検出できる色相の移行を示した。次の染料、FD-4、FD-5、FD-15、FD-20、FD-27

およびFD-28、もまた効率における改善をもたらした。

ホスト物質CO-1より負の遊元電位、あるいはより大きいバンドギャップ電位、のいずれかを示す蛍光染料が置換されるときには、蛍光染料の存在に帰することができるとする有用な結果は観察されなかった。

附 録 1

蛍光性化合物FD-114の製造

α-ブチルリチウム（ヘキサン3.5ml中の7ミリモル）を乾燥テトラヒドロフラン中のジソプロピルアミン（1ml, 7.2ミリモル）のよく攪拌された冷（-70℃）溶液へアルゴン雰囲気下でゆっくりと添加した。5分間攪拌後、テトラヒドロフラン20ml中の6-メトキシヒドロクエナレン1.5g、7.0ミリモルの溶液をゆっくりと添加した。

生成する暗色溶液を-70℃で1.5時間攪拌した。溶液を注射器を使って、マートンらのJ. Org. Chem. 43, 4673-4676ページ、(1978)

で見られた。橙色蛍光染料を含むバンドが組合わされ、溶剤を蒸発させて、融点が135-136℃で m/e が278 (M^+)である4-メトキシ-8-メチル-10-オキソ-7, 8, 9, 10-テトラヒドロベンゾ[*d, e*]アンスラセンの860 μ （収率44%）が得られた。 $C_{18}H_{16}O$ についての計算上の分析値は、C, 82.0, H, 6.2であり、実測値はC, 81.7, H, 6.3であった。

N, N-ジメチルホルムアミド（15ml）中の上記同定化合物の530 μ （1.9ミリモル）の溶液を、90℃へ加熱されたN, N-ジメチルホルムアミド（30ml）中の700 μ （4.1ミリモル）の塩化第二銅・水和物と200 μ （4.7ミリモル）の塩化ナトリウムとの溶液へゆっくりと添加した。生成混合物を70分間攪拌した。水を混合物へ添加し、生成する褐色固体を分離し、冷水で以て数回洗滌し、397 μ （収率80%）の染料1を得た。この生成物はシリカゲル上の薄層クロマトグラフィによって純粋であることが示されたが、酢酸エチル-エタノールから再結晶させて、

によつて記述されている手順に従つてつくつた（2-エトキシ-1, 3-ペンタジエンル）-トリフェニルホスホニウム・ヨードの5g（10ミリモル）を含む九底フラスコへ、次に移した。生成懸濁液を室温で1時間攪拌し、3時間還流させた。これらの段階はすべてアルゴン下でかつ湿分を排除しながら実施した。

この懸濁液を次に室温へ冷却し、1規定塩酸の50mlを添加し、1時間激しく攪拌した。次に50mlのエーテルを添加し、各層を分離した。追加の3回のエーテル抽出物を最初のものと組合わせ、そのエーテル溶液を次に飽和炭酸ナトリウム溶液、水、および、飽和塩化ナトリウム溶液で以て洗滌した。エーテル溶液を乾燥し、溶剤を蒸発させて約3gの固体残留物が得られた。残留物を、溶離剤として10:45:45の酢酸エチル、ジクロロメタン、シクロヘキサンの混合物を使ってシリカゲル上のフラッシュ・クロマトグラフィを経て精製した。所望生成物は長さ（355nm）紫外ランプで以て照射するとき橙色バンドとし

融点289-295℃で m/e が260 (M^+)である物質が得られた。この染料の構造はそれのN-フェニル-N-メチルカルバメート誘導体の分析によつて確認された。 $C_{22}H_{18}NO_2$ についての計算された分析値はC, 79.4, H, 4.9, N, 3.6であり、実測値はC, 79.2, H, 5.1, N, 3.8であった。

蛍光染料FD-116の製造

塩化第二銅・二水塩（2.45g, 1.44ミリモル）と塩化リチウム（1.0g, 2.27ミリモル）を90℃へ加熱した20mlのN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)の中で懸濁させた。この熱混合物へ10mlのDMFの中に溶かした実施例1のメトキシケトン中間体の650 μ （2.34ミリモル）の溶液を添加した。混合物を90℃で24時間保ち、次に水と水を添加することによつて急冷した。生成沈殿を水で以て数回洗滌して乾燥した。1:1の酢酸エチル/ジクロロメタンの中の10%メタノールで以てすりつぶすことによつてそれを精製して、染料3の300 μ （4.4%）が得られた。このすりつぶし段階からの生成物は蒸留す

る応用にとつて十分に純粋である。それはさらに、
 溶剤として1:1のジクロロメタン/シクロヘ
 キサン混合物の中の20%酢酸エチルを使つてシ
 リカゲル上のフラツシュ・クロマトグラフィによ
 つて精製し、238-240℃の融点をもつ物質
 を得ることができた。染料3の構造はそれのメチ
 ルエーテル誘導体とそれのN-フェニル-N-メ
 チルカルバメート誘導体との両方の元素分析によ
 つて確認された。

メチルエーテル誘導体 $C_{18}H_{19}ClNO_2$ についての分
 析値は、計算値: C, 73.9, H, 4.2; 実測値:
 C, 74.0, H, 4.1; であった。

カルバメート誘導体 $C_{18}H_{19}ClNO_2$ についての分
 析値は、計算値: C, 73.0, H, 4.2, N, 3.3; 実
 測値: C, 72.8, H, 4.1, N, 3.1; であった。

蛍光染料FD-118の製造

N-フェニル-N-メチルカルバモイルクロラ
 イド(1.2当量)を溶剤としてのトルエンの中の
 ピリジンおよび実施例2の染料3の各1.2当量の
 混合物へ添加し、混合物を加熱して12時間煮沸

せ、溶剤を蒸発させた。残留物を酢酸エチルで以
 てすりつぶして再通し、融点244-246℃で
 (M^+)の m/e 313をもつ、収率44%の染料6
 が得られた。

(f) 本発明の効果

ホール・電子再結合に反応して光を放射するこ
 とができる蛍光物質が、ホール注入および電子注
 入の両方を持続し得る有機質ホスト物質の薄膜の中
 で存在することが、光放射の波長の広い幅の中
 からの選択を可能にする。蛍光物質のどれか一つ
 あるいは組合せを特に含む本発明の薄膜有機質
 ELデバイス形成する物質、カソード金属、お
 びホール注入・輸送物質、を選択することによ
 つて、従来実現されていたよりも安定なデバイス
 運転を達成させることができる。

4. [図面の簡単な説明]

図1、2および3はELデバイスの模式的図であ
 る。

個々の層の厚さはあまりにも薄く、かつ各種の
 デバイス要素の厚み差があまりにも大きくて、尺

を測ることができず、あるいは尺度に比
 例して描くことができないので、図面は必然的に
 模式的性質のものである。

図面解説

100はELデバイスであり、
 102はアノードであり、
 104はカソードであり、
 106は発光媒体であり、
 108は電力線であり、
 110と112は導体であり、
 114は注入されたホールを模式的に表わし、
 116は注入された電子を模式的に表わし、
 118は発光物質の層を表わし、
 200はELデバイスであり、
 201は支持体であり、
 203はアノードであり、
 205はホール輸送層であり、
 207は電子輸送層であり、
 209はカソードであり、
 300はELデバイスであり、

- 301はアノードであり、
305はホール輸送層であり、
307は電子輸送層であり、
309はカソードである。

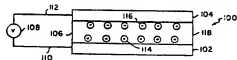


FIG. 1

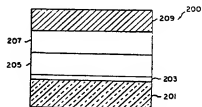


FIG. 2

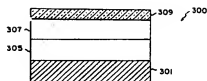


FIG. 3

代理人 井理士 湯 浅 恭

(外4名)

手 続 補 正 書

昭和63年 4月15日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第49450号

2. 発明の名称

改良薄膜発光層をもつ電場発光デバイス

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 (707) イーストマン・コダック・カンパニー

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル 206区

電 話 270-6641-6

氏 名 (2770) 井理士 湯 浅 恭

5. 補正の対象

タイプ印書により浄書した明細書

6. 補正の内容

別紙の通り(尚、明細書の内容には変更なし)

